

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. April 2008 (10.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/040786 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 290/06 (2006.01) C08F 222/12 (2006.01)  
C08F 220/18 (2006.01) A01N 25/10 (2006.01)  
C08F 220/20 (2006.01) A61K 47/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/060553

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Oktober 2007 (04.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06121851.7 5. Oktober 2006 (05.10.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOLTZENBURG, Sebastian [DE/DE]; Pommernstr. 7, 67125 Dannstadt (DE). DOMBO, Peter [DE/DE]; Schnitterweg 14, 65207 Wiesbaden (DE). OETTER, Günter [DE/DE]; Hans-von-Marees-Str. 21, 67227 Frankenthal (DE). BRATZ, Matthias [DE/DE]; Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMB POLYMERS AND USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF ACTIVE OR EFFECTIVE INGREDIENT FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: KAMMPOLYMERE UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON WIRK- ODER EFFEKTSTOFFFORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to new comb polymers, to a method for the production thereof, and to the use thereof for stabilizing water-insoluble or hardly soluble active or effective ingredients in an aqueous phase. The invention further relates to the use of the comb polymers in the production of active ingredient formulations or active ingredient preparations of water-insoluble active or effective ingredients, especially for agents for plant protection. The comb polymers can be obtained by copolymerization of monoethylenically unsaturated monomers M, wherein the monomers M comprise: a) at least one monoethylenically unsaturated monomer Ma, selected from esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids having C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols and the diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids having C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols; and b) at least one monoethylenically unsaturated monomer Mb, selected from the esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and the monoesters and diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids having poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols, and wherein the total sum of the monomers Ma and Mb amounts to at least 60 wt.% of the monomers M constituting the comb polymer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kammpolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung zur Stabilisierung von in Wasser nicht oder schlecht löslichen Wirk- oder Effektstoffen in einer wässrigen Phase. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen oder Wirkstoffaufbereitungen von in Wasser nicht löslichen Wirk- oder Effektstoffen, insbesondere von Wirkstoffen für den Pflanzenschutz. Die Kammpolymere sind durch Copolymerisation monoethylenisch ungesättigter Monomere M erhältlich, wobei die Monomere M: a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Ma, ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen und den Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen; und b) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Mb, ausgewählt unter den Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und den Mono- und Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen; umfassen und wobei die Gesamtmenge der Monomere Ma und Mb wenigstens 60 Gew.-% der das Kammpolymer konstituierenden Monomere M ausmacht.

WO 2008/040786 A1



**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Rechenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Kammpolymere und ihre Verwendung zur Herstellung von Wirk- oder Effektstoffformulierungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kammpolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung zur Stabilisierung von in Wasser nicht oder schlecht löslichen Wirk- oder Effektstoffen in einer wässrigen Phase. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen oder Wirkstoffaufbereitungen von in Wasser nicht löslichen Wirk- oder Effektstoffen, insbesondere von Wirkstoffen für den Pflanzenschutz.

15 Wirkstoffe, d. h. Substanzen, die auch in geringer Konzentration bereits eine physiologische Wirkung entfalten können, werden häufig in Form wässriger Wirkstoffaufbereitungen angewendet. So werden beispielsweise im Pflanzenschutz die zur Schädlingsbekämpfung eingesetzten Wirkstoffe, d. h. Pflanzenschutzwirkstoffe wie Insektizide, Akarizide, Nematizide, Fungizide und Herbizide, aber auch Wachstumsregulatoren, häufig als Konzentrate, z. B. als wässrige Konzentrate wie Suspensionen oder Emulsionen, aber auch als feste Konzentrate wie Pulver, Stäube oder Granulate, formuliert und vertrieben. Diese Formulierungen werden in der Regel vor ihrer Anwendung durch Zugabe einer großen Menge Wasser auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt (so genannte „Spritzbrühe“). Auch für pharmazeutisch und kosmetisch aktive Substanzen sowie für Nahrungsmittelzusätze, z. B. Vitamine, Provitamine etc., haben sich Formulierungen bewährt, die eine Stabilisierung oder Solubilisierung des Wirkstoffs in einem wässrigen Medium, beispielsweise in einem flüssigen Nahrungsmittel oder in einer Infusionslösung, aber auch in Körperflüssigkeiten, ermöglichen. Auch für Effektstoffe, d. h. niedermolekulare Verbindungen, die bereits bei einer geringen Aufwandmenge eine definierte technische Wirkung entfalten, z. B. Farbstoffe und UV-Stabilisatoren, werden oftmals Formulierungen benötigt, die eine effiziente Stabilisierung oder Solubilisierung des Effektstoff in einem wässrigen Medium ermöglichen.

35 Ein prinzipielles Problem stellt die in der Regel geringe Wasserlöslichkeit der Wirkstoffe bzw. Effektstoffe dar, die häufig weniger als 10 g/l bei 23 °C/1013 mbar beträgt. Wässrige Formulierungen derartiger Wirkstoffe und ebenso wässrige gebrauchsfertige Aufbereitungen sind daher heterogene Systeme, in denen der Wirkstoff als emulgierte bzw. dispergierte Phase in einer kontinuierlichen wässrigen Phase vorliegt. Zur Stabilisierung dieser an sich metastabilen Systeme werden üblicherweise Emulgatoren oder Dispergierhilfsmittel eingesetzt. Deren stabilisierende Wirkung ist jedoch häufig nicht zufriedenstellend, so dass eine Abscheidung des Wirkstoffs, beispielsweise ein Auf-

rahmen oder ein Sedimentieren des Wirkstoffs auftreten kann, insbesondere wenn die wässrige Formulierung längere Zeit bei erhöhter Temperatur und/oder bei stark wechselnden Temperaturen oder in der Nähe des Gefrierpunkts gelagert wird. Dieses Problem ist insbesondere dann ausgeprägt, wenn der Wirkstoff zur Kristallisation neigt.

5 Häufig kommt es auch zur Abscheidung von festen Wirkstoffpartikeln, wenn eine Formulierung, welche den Wirkstoff in konzentrierter Form enthält, mit Wasser verdünnt wird.

Häufig werden organische Lösungsmittel zur Herstellung von Formulierungen von in  
10 Wasser nicht löslichen Wirkstoffen eingesetzt. So verwendet man häufig mit Wasser mischbare Lösungsmittel als Löslichkeitsvermittler, d. h. zur Erhöhung der Löslichkeit des Wirk- bzw. Effektstoffs in der wässrigen Phase. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel wiederum dienen dazu, einen bei Anwendungstemperatur festen Wirkstoff  
15 in eine flüssige Phase zu überführen, die man dann leichter emulgieren kann. Im Unterschied zu Suspensionen des festen Wirkstoffs ist in den Emulsionen der Wirkstoff in den Lösungsmitteltröpfchen molekular gelöst und ist daher bei Applikation besser verfügbar und häufig wirksamer. Der Einsatz größerer Mengen organischer Lösungsmittel ist jedoch auf Grund der bekannten VOC-Problematik aus arbeitshygienischen Gründen, Umweltaspekten und teilweise auch aus toxikologischen Gründen nicht wünschenswert.  
20

Ein weiterer Nachteil konventioneller wässriger Wirkstoffformulierungen ist die vergleichsweise große Teilchengröße der in der wässrigen Phase suspendierten bzw. emulgierten Wirkstoffpartikel bzw. Wirkstofftröpfchen, die in der Regel mehrere  $\mu\text{m}$   
25 beträgt. Wünschenswert sind wässrige Formulierungen, in denen der Wirkstoff in möglichst fein verteilter Form vorliegt oder beim Verdünnen mit Wasser in eine fein verteilte Form überführt wird, um einerseits eine gleichmäßige Verteilung in der Formulierung und damit eine bessere Handhabbarkeit und Dosierbarkeit zu gewährleisten und gleichzeitig, um die Bioverfügbarkeit des in der Formulierung bzw. in der gebrauchsfertigen  
30 Zusammensetzung enthaltenen Wirkstoffs zu erhöhen. Erstrebenswert sind dabei Formulierungen, die beim Verdünnen mit Wasser eine Wirkstoffaufbereitung liefern, in denen die den Wirkstoff enthaltende Phase mittlere Teilchengrößen unterhalb 500 nm und insbesondere unterhalb 300 nm aufweist.

35 Verschiedentlich wurde die Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren zur Solubilisierung bzw. Stabilisierung von in Wasser unlöslichen Wirkstoffen in einem wässrigen Vehikel vorgeschlagen (siehe z .B. WO2005/121201 und dort zitierte Literatur). Der Begriff „Solubilisierung“ bezeichnet eine unter Verwendung von löslichkeitsvermittelnden Substanzen (Hilfsstoffen) erreichte stabile gleichmäßige Verteilung des was-

serunlöslichen Wirk- bzw. Effektstoffs in der wässrigen Phase wobei die Partikel der dispersen Wirkstoffphase häufig so klein sind, dass sie sichtbares Licht kaum streuen und die Mischung daher mehr oder weniger transparent erscheint. Die amphiphilen Blockcopolymere weisen dabei in der Regel wenigstens einen hydrophilen Polymerblock und wenigstens einen hydrophoben Polymerblock auf. Die Herstellung der in  
5 WO 2005/121201 beschriebenen Blockcopolymere ist vergleichsweise aufwändig.

Die US 4,847,410 und US 4,959,156 beschreiben die Herstellung von Copolymeren aus Allylalkoholalkoxylaten und (Meth)acrylsäure und schlagen deren Einsatz als  
10 Dispergiermittel vor.

Die WO 03/043420 beschreibt die Verwendung von Copolymeren als Adjuvantien bei der Behandlung von Pflanzen. Die Copolymere bestehen aus Olefinen und/oder Vinyl-  
15 ethern, sowie aus ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäurederivaten und weiteren Comonomeren.

Die DE 10338437 beschreibt Formulierungen von Agrowirkstoffen mit Adjuvantien auf Basis von Blockcopolymeren, die durch Umsetzung von (a) modifizierten Polyolefinen oder Oligoolefinen mit einer von ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäure abgeleiteten  
20 Endgruppe mit (b) durch Homo- oder Co-Polymerisation von Oxiran- oder Aziridin-Derivaten erhaltenen Polymeren bereitgestellt werden.

Die WO 03/055944 beschreibt die Verwendung von Copolymeren auf Basis von Acrylamidomethylpropansulfonsäure (AMPS) als Kristallisationsinhibitor in wässrigen Sus-  
25 pensionskonzentraten für den Pflanzenschutz.

Aus der EP 1681923 sind Wirkstoffformulierungen bekannt, die wenigstens einen Wirkstoff und wenigstens ein statistisches Copolymer enthalten, das durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Sulfonsäuren mit Estern oder Amid-  
30 en der Acrylsäure oder der Methacrylsäure erhältlich ist.

Die WO 06/000592 beschreibt die Verwendung von Ethergruppen enthaltenden Polymeren als Lösungsvermittler zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, wobei die Polymere durch Copolymerisation mindestens eines hydrophoben Monomers und min-  
35 destens eines Allylalkoholalkoxylates erhältlich sind.

Die im Stand der Technik beschriebenen Polymere sind jedoch häufig bezüglich ihrer Solubilisierungseigenschaft für in Wasser schlecht lösliche oder unlösliche Wirkstoffe nicht zufriedenstellend oder ihre Herstellung ist aufwändig.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Substanzen bereitzustellen, die eine effektive Solubilisierung von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Wirkstoffen in einem wässrigen Medium ermöglichen. Diese Substanzen sollten zur Herstellung von Formulierungen geeignet sein, die eine wirksame Stabilisierung des Wirkstoffs in der wässrigen Phase erlauben. Diese Substanzen sollten insbesondere auch geeignet sein, Wirkstoffzusammensetzungen von in Wasser unlöslichen Wirkstoffen bereitzustellen, die keinen oder nur einen sehr geringen Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen aufweisen. Weiterhin ist eine hohe Stabilität der unter Verwendung dieser Substanzen hergestellten Wirkstoffformulierungen im Hinblick auf Entmischungsvorgänge bei langer Lagerung, bei Zusatz von Elektrolyt und beim Verdünnen mit Wasser wünschenswert. Außerdem sollten die Substanzen leicht herstellbar sein.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Kammpolymere gelöst, die durch Copolymerisation monoethylenisch ungesättigter Monomere M erhältlich sind, wobei die Monomere M:

- a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer  $M_a$ , ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter  $C_3$ - $C_8$ -Monocarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkanolen,  $C_5$ - $C_{10}$ -Cycloalkanolen, Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkanolen oder Phenoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkanolen und den Diestern monoethylenisch ungesättigter  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkanolen,  $C_5$ - $C_{10}$ -Cycloalkanolen, Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkanolen oder Phenoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkanolen; und
  - b) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer  $M_b$ , ausgewählt unter den Estern monoethylenisch ungesättigter  $C_3$ - $C_8$ -Monocarbonsäuren und den Mono- und Diestern monoethylenisch ungesättigter  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäuren mit Poly-( $C_2$ - $C_4$ -alkylenether)olen;
- umfassen und wobei die Gesamtmenge der Monomere  $M_a$  und  $M_b$  wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 70 Gew.-% und speziell wenigstens 80 Gew.-% der das Kammpolymer konstituierenden Monomere M ausmacht.

Die Erfindung betrifft somit die hier beschriebenen Kammpolymere sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung, welches die radikalische Copolymerisation der Monomere M umfasst.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymere sind in vorteilhafter Weise geeignet, Wirk- und Effektstoffe, die in Wasser schlecht löslich oder unlöslich sind, in wässriger Phase zu

stabilisieren und ermöglichen daher die Herstellung sowohl wässriger Formulierungen derartiger Wirk- und Effektstoffe, als auch die Herstellung nicht-wässriger Formulierungen, die beim Verdünnen mit Wasser zu einer äußerst feinen Verteilung des Wirkstoffs bzw. Effektstoffs in der wässrigen Phase führen. Durch die erfindungsgemäßen

5 Kammpolymere und deren Verwendung lassen sich für die jeweilige Anwendung technisch relevante Mengen an Wirk- bzw. Effektstoff stabil solubilisieren, ohne dass hierzu organische Lösungsmittel benötigt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der hier und

10 im Folgenden beschriebenen Kammpolymere zur Stabilisierung von Wirkstoffen und/oder Effektstoffen, die in Wasser schlecht oder nicht löslich sind, in einem wässrigen Medium.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der hier be-

15 schriebenen Kammpolymere zur Herstellung von Formulierungen von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Wirk- und Effektstoffen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Wirk- bzw. Effektstoffformulierungen, die wenigstens einen in Wasser schlecht- bzw. unlöslichen Wirkstoff und/oder Effektstoff und

20 wenigstens ein Kammpolymer, wie hier und im Folgenden beschrieben, enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von erfindungsgemäßen Kammpolymeren zur Herstellung von wässrigen Aufbereitungen von Wirkstoffen und Effektstoffen, die in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweisen.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung wässriger Wirkstoffaufbereitungen, umfassend das Vermischen bzw. Verdünnen einer erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung mit Wasser.

30

Die erfindungsgemäßen Wirk- bzw. Effektstoff-Formulierungen liefern beim Verdünnen mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit wässrige Aufbereitungen des Wirk- bzw. Effektstoffs, umfassend eine wässrige, kontinuierliche Phase und wenigstens eine Wirkstoff- bzw. Effektstoff-haltige Phase mit mittleren Teilchengrößen deutlich unter-

35 halb 1 µm, typischerweise nicht mehr 500 nm, häufig nicht mehr als 400 nm, insbesondere nicht mehr als 300 nm, besonders bevorzugt nicht mehr als 250 nm, 200 nm oder 150 nm und speziell nicht mehr als 100 nm z. B. im Bereich von 5 bis 500 nm oder 5 bis 400 nm, häufig im Bereich von 10 bis 300 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 250 nm, insbesondere im Bereich von 20 bis 200 nm oder 20 bis 150 nm und beson-

ders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 nm. Je nach Art des Polymers und des Wirkstoffs bzw. Effektstoffs sowie abhängig von den Konzentrationsverhältnissen können die Aggregate auch so klein werden, dass sie nicht mehr in Form nachweisbarer, diskreter Partikel vorliegen (Teilchengröße < 20 nm, < 10 nm oder < 5 nm).

5

Die hier und im Folgenden angegebenen Teilchengrößen sind gewichtsmittlere Teilchengrößen, wie sie durch dynamische Lichtstreuung ermittelt werden können. Verfahren hierzu sind dem Fachmann geläufig, beispielsweise aus H. Wiese in D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, Kapitel 4.2.1, S. 40ff und dort zitierte  
10 Literatur sowie H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 oder H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429.

Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind chemisch definierte Substanzen,  
15 die in einem Organismus, meist bereits in kleinen Aufwandmengen, gezielt eine Wirkung bzw. eine Reaktion hervorrufen. Effektstoffe sind chemisch definierte Substanzen, die unbelebter Materie, meist bereits in kleinen Aufwandmengen, gezielt eine Eigenschaft verleihen. Da aus dieser Eigenschaft mittelbar oder unmittelbar eine Wirkung auf mit dem unbelebten Material in Kontakt gebrachte Organismen hervorgehen kann,  
20 werden die Begriffe Wirkstoff und Effektstoff häufig und auch im Rahmen dieser Anmeldung synonym verwendet. Wirk- bzw. Effektstoffe im Sinne dieser Erfindung sind insbesondere organische Verbindungen mit einer definierten molekularen Zusammensetzung (Summenformel) und einem Molekulargewicht, dass typischerweise nicht mehr als 2000 Dalton, insbesondere nicht mehr als 1000 Dalton beträgt und vorzugsweise  
25 im Bereich von 100 bis 1000 Dalton und speziell im Bereich von 150 bis 500 Dalton liegt. Eine schlechte Löslichkeit bedeutet in diesem Zusammenhang eine Löslichkeit des Wirk- bzw. Effektstoffs in Wasser von unterhalb 10 g/l, häufig unterhalb 5 g/l und insbesondere unterhalb 1 g/l und speziell unterhalb 0,1 g/l bei 25 °C und 1013 mbar.

30 Die erfindungsgemäßen Wirk- bzw. Effektstoffformulierungen können fest, pastös oder flüssig sein.

Die Begriffe „wässriges Medium“ und „wässrige Phase“ umfassen hier und im Folgenden Wasser, wässrige Mischungen von Wasser mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die  
35 Mischung, an organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, und Lösungen von Feststoffen in Wasser oder in den wässrigen Mischungen. Beispiele für mit Wasser mischbare Lösungsmittel umfassen C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Ketone wie Aceton und Methylethylketon, cyclische Ether wie Dioxan und Tetrahydrofuran, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Polyole und deren Mono-

und Dimethylether wie Glykol, Propandiol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldimethylether, Glycerin, weiterhin C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Formamid, Acetamid, Dimethylacetamid, Butyrolacton, 2-Pyrrolidon und  
5 N-Methylpyrrolidon.

Der Begriff Wirkstoffformulierung wird hier und im Folgenden synonym mit dem Begriff Formulierung und Zubereitung verwendet, d. h. im Sinne einer Zusammensetzung, die den Wirkstoff in konzentrierter Form enthält und die für die Anwendung gegebenenfalls  
10 mit Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt wird.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen, aber auch die durch Verdünnen einer erfindungsgemäßen Formulierung mit Wasser erhaltenen Wirkstoffaufbereitungen zeichnen  
15 sich durch eine äußerst hohe Stabilität gegenüber Entmischungen aus. Sie können ohne Entmischung über einen längeren Zeitraum von mehreren Monaten auch bei erhöhter Temperatur und/oder bei stark wechselnden Temperaturen gelagert werden. Zudem lassen sich konzentriertere Zubereitungen auch ohne Probleme mit Wasser verdünnen, ohne dass es zu Entmischungsphänomenen, wie Koagulation, Kristallisation,  
20 Flokkulation oder Sedimentation, kommt. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (d.h. wässrige Formulierungen sowie wässrige Wirk- bzw. Effektstoffaufbereitungen) eine hohe Toleranz gegenüber Elektrolyten auf. Zudem ist auf Grund der äußerst feinen Verteilung, entsprechend dem sehr niedrigen apparenten Teilchendurchmesser der Wirkstoff- und/oder Effektstoffaggregate die Aktivität der  
25 Wirkstoffe bzw. die Wirkung der Effektstoffe im Vergleich zu konventionellen Formulierungen erhöht. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen auch lösungsmittelarm (Gehalt an flüchtigen Lösungsmitteln < 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Wirkstoffformulierung) oder sogar lösungsmittelfrei (Gehalt an flüchtigen Lösungsmitteln < 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Wirkstoffformulierung) formuliert werden können.  
30

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kammpolymere ist darin zu sehen, dass mit ihrer Hilfe Wirkstoffe in fester Form formuliert werden können und diese festen oder pastösen Formulierungen sich mit Wasser verdünnen lassen, wobei die Wirkstoffe in  
35 den oben genannten Teilchengrößen erhalten werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck „C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl“ für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe verwendet, die 1 bis 20 C-Atome aufweist, z. B. für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sowie für Pentyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl,

1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 2,4,4-Trimethylpentan-2-yl, 2-Ethylhexyl, 1-Ethylhexyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Propylheptyl und dergleichen. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, die 1 bis 4 C-Atome aufweist, z. B. für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, 2-Methylpropan-1-yl oder  
5 tert.-Butyl.

Der Ausdruck „Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Diese können im Falle einer  
10 Substitution, im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten tragen. Vorzugsweise sind diese Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy und Halogen.

Der Ausdruck „Phenylalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung lineare oder  
15 verzweigte Alkylgruppen, insbesondere lineare Alkylgruppen, die durch eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe substituiert sind, wobei diese Phenylgruppe im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt einen Substituenten, bevorzugt ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Trifluormethyl, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Nitro, Cyano oder Halogen, trägt. Insbesondere ist  
20 die Phenylgruppe in Phenylalkyl unsubstituiert.

Der Ausdruck „Phenoxyalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung lineare oder verzweigte Alkylgruppen, insbesondere lineare Alkylgruppen, die durch eine gegebenenfalls substituierte Phenoxygruppe über das O-Atom der Phenoxygruppe substituiert sind, wobei diese Phenoxygruppe im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1,  
25 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1 oder 2 Substituenten, bevorzugt ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Trifluormethyl, Sulfonat (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Nitro, Cyano oder Halogen, trägt. Insbesondere ist die Phenoxygruppe in Phenoxyalkyl unsubstituiert.

30 Die hier und im Folgenden angegebenen bevorzugten (oder als häufig oder insbesondere angegebenen), besonders bevorzugten und speziellen Bedeutungen bezüglich der Kammpolymere, insbesondere Art und Mengenanteilen von Monomeren im Kammpolymere, deren Molekulargewicht, sowie bezüglich der Formulierungen und  
35 Wirk- bzw. Effektstoffaufbereitungen, insbesondere bezüglich der Art der Formulierung, der Art der Wirk- bzw. Effektstoffe, deren Konzentration in den erfindungsgemäßen Formulierungen, Teilchengrößen, Mengenverhältnisse von Kammpolymer zu Wirk- bzw. Effektstoff, Art und Menge von Zusatzstoffen etc. sind grundsätzlich unabhängig voneinander, bevorzugt jedoch in beliebigen Kombinationen (d.h. in Kombination von

zwei oder mehr oder aller dieser Bedeutungen) zu verstehen. D. H. Kombinationen von zwei oder mehr oder aller dieser Bedeutungen stellen bevorzugte, besonders bevorzugte und spezieller Ausführungsformen der Erfindung dar.

5 Zu den Estern monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen zählen beispielsweise die Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure. Zu den Diestern monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen zählen beispielsweise die Diester der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure.

10

Bevorzugt sind Ester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und hierunter insbesondere die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

15 Zu den Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren zählen insbesondere die Ester der Fumarsäure, der Itaconsäure und der Maleinsäure.

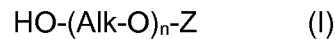
Bevorzugt sind die Monomere Ma ausgewählt unter Estern der Acrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Laurylacrylat und Stearylacrylat, Estern der Acrylsäure mit C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen wie Cyclohexylacrylat, Estern der Acrylsäure mit Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie Benzylacrylat, 2-Phenylethylacrylat und 1-Phenylethylacrylat, Estern der Acrylsäure mit Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie 2-Phenoxyethylacrylat, den Estern der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Stearylmethacrylat, Estern der Methacrylsäure mit C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen wie Cyclohexylmethacrylat, Estern der Methacrylsäure mit Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat und 1-Phenylethylmethacrylat, und Estern der Methacrylsäure mit Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie 2-Phenoxyethylmethacrylat.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere Ma zu wenigstens 80 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere Ma, und insbesondere ausschließlich Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere Ma zu wenigstens 80 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere Ma, und insbesondere ausschließlich Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen, speziell Methylacrylat, Methylmethacrylat, und/oder Butylacrylat. In einer

- ebenfalls ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere Ma zu wenigstens 80 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere Ma, und insbesondere ausschließlich ein Gemisch wenigstens eines Monomers Ma(1), das ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanolen, speziell Methylacrylat, Methylmethacrylat, und/oder Butylacrylat, mit wenigstens einem Monomer Ma(2), das ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, speziell Laurylacrylat, Stearylacrylat, Laurylmethacrylat, und/oder Stearylmethacrylat, und Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat.
- Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren Ma, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge der Monomere M, 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 88 Gew.-% und speziell 40 bis 85 Gew.-%.
- Die monoethylenisch ungesättigten Monomere Mb sind ausgewählt unter Polyethergruppenhaltigen Estern, wobei diese aus einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sowie einem respektive zwei Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylenetherolen aufgebaut sind.
- Die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Polyalkylenetherole sind linear oder verzweigt, insbesondere linear. In Abhängigkeit des Verzweigungsgrades und der Endgruppen kann es sich bei den den Estern zugrunde liegenden Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylenetherolen sowohl um Monoole als auch Polyole, z. B. Diole oder Triole, handeln. Bevorzugt sind Monoole und Diole, insbesondere Monoole.
- Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn wenigstens 50 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-%, besonders bevorzugt 90 mol-% und insbesondere alle der die Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole bildenden Wiederholungseinheiten für CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O stehen. D.h., in den Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen beträgt der Anteil einpolymerisierten Ethylenoxides wenigstens 50 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-%, besonders bevorzugt 90 mol-% und insbesondere 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Wiederholungseinheiten im Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ol. Bei diesen %-Angaben handelt es sich um das Zahlenmittel, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyethergruppen im Kammpolymer.
- Bevorzugt sind die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole ausgewählt unter Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenglykol-mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylethern.

Insbesondere weisen die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 10000, speziell im Bereich von 800 bis 2000 auf.

- 5 Bevorzugt sind die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylenetherole ausgewählt unter Alkoholen der allgemeinen Formel (I)



10 worin

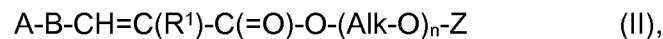
Z für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Benzyl, insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, speziell für Methyl oder Ethyl steht,

n für eine ganze Zahl steht, deren Zahlenmittel im Bereich von 5 bis 300, vorzugsweise von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 und speziell von 15 bis 50 liegt,

Alk für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, insbesondere 1,2-Ethandiyl und/oder 1,2-Propandiyl steht, wobei Alk in jeder Wiederholungseinheit (Alk-O)<sub>n</sub> jeweils gleich oder verschieden sein kann.

20

Insbesondere sind monoethylenisch ungesättigte Monomere Mb bevorzugt, die unter Estern der allgemeinen Formel (II) ausgewählt sind



25

worin

Z für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Benzyl, insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl steht,

B für eine chemische Bindung oder CH<sub>2</sub>, insbesondere für eine chemische Bindung steht,

n für eine ganze Zahl steht, deren Mittelwert, bezogen auf das Kammpolymer im Bereich von 5 bis 300, vorzugsweise von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 und speziell von 15 bis 50 liegt,

Alk für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, insbesondere 1,2-Ethandiyl und/oder 1,2-Propandiyl steht, wobei Alk in jeder unterschiedlichen Wiederholungseinheit (Alk-O)<sub>n</sub> jeweils gleich oder verschieden sein kann,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht, insbesondere für Methyl, und

A für Wasserstoff, C(O)OH oder C(O)O(Alk'-O)<sub>m</sub>Z' steht, worin Alk' eine der zuvor für Alk gegebenen Bedeutungen besitzt,

35

Z' eine der zuvor für Z gegebenen Bedeutungen besitzt und  
m eine der zuvor für n gegebenen Bedeutungen besitzt,  
wobei A insbesondere für Wasserstoff steht.

- 5 Im Hinblick auf die erfindungsgemäße Verwendung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten Alk-O in den Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk}'\text{-O})_m$ , d. h. das Zahlenmittel von n bzw. m in Formeln (I) und (II) wenigstens 5, insbesondere wenigstens 10 und speziell wenigstens 15 beträgt und einen Wert von 200, insbesondere 100 und speziell 50 nicht überschreitet. Vorzugsweise liegt der Wert  
10 im Bereich von 5 bis 200, insbesondere im Bereich von 10 bis 100 und speziell im Bereich von 15 bis 50. Bei dem Mittelwert von n bzw. m handelt es sich um das Zahlenmittel, bezogen auf alle Polyethergruppen im Kammpolymer.

- 15 In den Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk}'\text{-O})_m$  können die Alkylenteile der einzelnen Wiederholungseinheiten Alk-O bzw. Alk'-O gleich oder verschieden sein. Insbesondere bevorzugt steht Alk-O bzw. Alk'-O für 1,2-Ethandiyl oder Mischungen von 1,2-Ethandiyl mit 1,2-Propandiyl. Sofern die Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk}'\text{-O})_m$  voneinander verschiedene Einheiten Alk-O bzw. Alk'-O aufweisen, können diese statistisch oder blockweise angeordnet sein, wobei eine blockweise Anordnung bevorzugt ist.

- 20 Sofern die Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk}'\text{-O})_m$  verschiedene Wiederholungseinheiten Alk-O bzw. Alk'-O aufweisen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn im Mittel wenigstens 50 mol-%, z. B. 50 bis 99 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-%, z. B. 80 bis 99 mol-%, und speziell wenigstens 90 mol-%, z. B. 90 bis 98 mol-% der Gruppen Alk-O  
25 bzw. Alk'-O für  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  stehen. Hierunter sind solche Mischungen bevorzugt, in denen die verbleibenden Wiederholungseinheiten Alk-O bzw. Alk'-O für  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$  stehen.

- 30 Insbesondere sind die Monomeren Mb ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Monocarbonsäuren mit Poly-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenether)olen. Insbesondere sind die Monomere Mb ausgewählt unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit Poly-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenether)olen. Insbesondere sind die Monomere Mb unter den Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit den zuvor als bevorzugt angegebenen Poly-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenether)olen und speziell mit den als bevorzugt angegebenen Poly-( $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenether)monoolen ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt sind  
35 die Monomere Mb unter den Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit den zuvor als bevorzugt angegebenen Poly- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenglykol-mono- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkylethern ausgewählt. In diesen bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Estern der Acryl-

säure und der Methacrylsäure gilt selbstredend das zuvor für das Molekulargewicht der Polyetherole und die Art und Anzahl der Wiederholungseinheiten Gesagte.

5 Der Anteil der Monomeren Mb, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge der Monomere M liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 80 Gew.-% und speziell 15 bis 60 Gew.-%.

10 Neben den Monomeren Ma und Mb können die das Kammpolymere konstituierenden Monomere M noch weitere, von den Monomeren Ma und Mb verschiedene Monomere Mc umfassen. Der Anteil der Monomere Mc an der Gesamtmenge der Monomere M macht vorzugsweise nicht mehr als 40 Gew.-%, häufig nicht mehr als 30 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 20 Gew.-% aus.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und speziell 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% der von den Monomeren Ma und Mb verschiedene Monomere Mc.

20 Die Monomere Mc sind vorzugsweise monoethylenisch ungesättigt, d. h. sie weisen nur eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung auf.

25 Die Monomere Mc umfassen sowohl ionische oder ionisierbare (d.h. saure oder basische) Monomere Mc<sup>a</sup> als auch neutrale Monomere Mc<sup>b</sup>. Ionisch bedeutet, dass die Monomere Mc<sup>a</sup> eine funktionelle Gruppe aufweisen, die in geladenem Zustand vorliegt. Beispiele für ionische Gruppen sind anionische Gruppen wie Carboxylat, Sulfonat, Phosphonat und Phosphat und kationische Gruppen, insbesondere quartäre Ammoniumgruppen und protonierte Aminogruppen, einschließlich quartärer und protonierter Imidazolium-Gruppen und Pyridiniumgruppen. Ionisierbar bedeutet, dass die Monomere Mc<sup>a</sup> eine funktionelle Gruppe aufweisen, die (im Falle einer basischen, ionisierbaren Gruppe) durch Protonierung oder (im Falle einer sauren, ionisierbaren Gruppe) durch  
30 Deprotonierung in eine ionische Gruppe, wie zuvor genannt, überführt werden kann.

35 Bevorzugte Monomere Mc<sup>a</sup> sind unter anionischen und sauren Monomere Mc<sup>a</sup> ausgewählt, insbesondere unter solchen, die wenigstens eine Carbonsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe aufweisen.

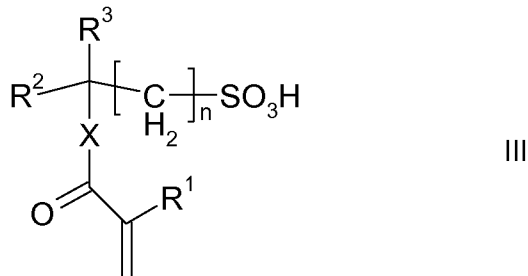
Zu den bevorzugten Monomeren Mc<sup>a</sup> zählen insbesondere monoethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Carbonsäuregruppe, insbesondere monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure,

und dergleichen, sowie die Anhydride der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wobei der Anteil der Monomere Mc in der Regel 20 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge M nicht überschreitet.

5

Zu den Monomeren Mc<sup>a</sup> zählen weiterhin monoethylenisch ungesättigte Monomere, die wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Beispiele für solche Monomere Mc<sup>a</sup> sind Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure sowie die durch die folgende allgemeine Formel III definierten Monomere.

10



In Formel III bedeuten:

- |                                 |   |
|---------------------------------|---|
| n                               | 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2;  |
| X                               | O oder NR <sup>5</sup> ;  |
| 15 R <sup>1</sup>               | Wasserstoff oder Methyl;  |
| R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> | unabhängig voneinander Wasserstoff oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl und |
| R <sup>5</sup>                  | Wasserstoff oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, insbesondere Wasserstoff.                                       |

- 20 Beispiele für Monomere Mc<sup>a</sup> der allgemeinen Formel I sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidoethansulfonsäure, 2-Methacrylamidoethansulfonsäure, 2-Acryloyloxyethansulfonsäure, 2-Methacryloyloxyethansulfonsäure, 3-Acryloyloxypropansulfonsäure und 2-Methacryloyloxypropansulfonsäure. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Kammpolymere keine Monomere mit Sulfonsäuregruppen einpolymerisiert.
- 25

- Zu den Monomeren Mc<sup>b</sup> zählen neutrale monoethylenisch ungesättigte Monomere, die im Unterschied zu den Monomeren Mc<sup>a</sup> keine ionische oder ionisierbare Gruppe aufweisen. Hierunter bevorzugt sind insbesondere solche Monomere Mc<sup>b</sup>, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, insbesondere eine Löslichkeit von wenigstens 60 g/l bei 25°C und 1013 mbar. Solche Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit oder gar
- 30

Wassermischbarkeit sind dem Fachmann bekannt, z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Polyacrylates", 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997. Typische Monomere  $Mc^b$  sind Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylester monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure und der Methacrylsäure wie

5 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, weiterhin Amide monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, weiterhin Acrylnitril und Methacrylnitril,

10 N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylamide aliphatischer  $C_1$ - $C_4$ -Monocarbonsäuren wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, monoethylenisch ungesättigte, Harnstoffgruppen tragende Monomere wie N-Vinyl- und N-Allylharnstoff sowie Derivate des Imidazolidin-2-ons, z.B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyl- und N-Allyloxyethylimidazolidin-2-on, N-Allyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-Acrylamido-

15 ethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on (= Ureidomethacrylat), N-[2-(Acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on, N-[2-(2-Acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on, N-[2-(2-Methacryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on; und dergleichen. Vorzugsweise sind die Monomere  $Mc^b$  ausgewählt unter Hydroxy-

20  $C_1$ - $C_4$ -alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, N-Vinylactamen, wobei die Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure besonders bevorzugt sind. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere  $Mc^b$  zu wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere  $Mc$ , wenigstens einen Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und/oder N-Vinyl-Caprolactam.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Monomere  $Mc$  ausgewählt unter den Monomeren  $Mc^a$ , insbesondere unter Monomeren  $Mc^a$  mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 20°C und speziell unter monoethylenisch ungesättigten Monomeren

30 mit wenigstens einer Carbonsäuregruppe. In einer speziellen Ausführungsform sind die Monomere  $Mc$  ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_8$ -Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäuren und insbesondere unter monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten  $C_4$ - $C_6$ -Dicarbonsäuren

35

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform sind die Monomere  $Mc$  ausgewählt unter den Monomeren  $Mc^b$ , insbesondere unter Monomeren  $Mc^b$  mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 20°C und speziell unter Amiden der Acrylsäure und der Methacrylsäure, den Hydroxy- $C_1$ - $C_4$ -alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure,

und N-Vinylactamen, wobei Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und N-Vinyl-Caprolactam besonders bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Kammpolymere, die ein zahlenmittleres  
5 Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 500000 Dalton, häufig im Bereich von  
5000 bis 100000 Dalton und insbesondere 10000 bis 50000 Dalton aufweisen. Das  
gewichtsmittlere Molekulargewicht liegt in der Regel im Bereich von 2000 bis 1000000  
Dalton, häufig im Bereich von 3000 bis 200000 Dalton, insbesondere 4000 bis 100000  
Dalton und speziell 10000 bis 50000 Dalton. Das Verhältnis  $M_w/M_n$  liegt häufig im Be-  
10 reich von 1,1:1 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 1,2:1 bis 5:1. Die Molmassen  $M_w$   
und  $M_n$  sowie die Uneinheitlichkeit der Kammpolymere werden durch Größenaus-  
schlusschromatographie (= Gelpermeationschromatographie oder kurz GPC) be-  
stimmt. Als Kalibrationsmaterial können handelsübliche Polymethylmethacrylat  
(PMMA)-Eichsätze verwendet werden.

15

In der Regel wird das erfindungsgemäße Kammpolymer eine Glasübergangstempera-  
tur  $T_g$  im Bereich von -80 bis 160°C und häufig im Bereich von -40°C bis +100°C auf-  
weisen. Unter der Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird hier die gemäß ASTM D 3418-82  
durch Differentialthermoanalyse (DSC) ermittelte "midpoint temperature" verstanden  
20 (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, VCH  
Weinheim 1992, S. 169 sowie Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), S. 125-134, siehe  
auch DIN 53765).

In diesem Zusammenhang erweist es sich als hilfreich, die Glasübergangstemperatur  
25  $T_g$  des Kammpolymers mit Hilfe der Gleichung von Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc.  
(Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim  
(1980), S. 17-18) anhand der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Homopolymere  
der das Polymer konstituierenden Monomere M abzuschätzen. Letztere sind z. B. aus  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S.  
30 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New  
York 1989 bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstel-  
lung der erfindungsgemäßen Kammpolymere, umfassend die radikalische Polymerisa-  
35 tion der Monomere M.

Die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltenen Kammpolymere können  
nach üblichen Methoden durch radikalische Polymerisation der Monomere M herge-  
stellt werden. Die Polymerisation kann durch freie radikalische Polymerisation oder

durch kontrollierte radikalische Polymerisationsverfahren erfolgen. Die Polymerisation kann unter Einsatz eines oder mehrerer Initiatoren und als Lösungspolymerisation, als Emulsionspolymerisation, als Suspensionspolymerisation oder als Fällungspolymerisation oder auch in Substanz durchgeführt werden. Die Polymerisation kann als Batch-  
5 reaktion, in semikontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden.

Die Reaktionszeiten liegen im Allgemeinen im Bereich zwischen 1 und 12 Stunden. Der Temperaturbereich, in dem die Reaktionen durchgeführt werden können, reicht im Allgemeinen von 20 bis 200 °C, bevorzugt von 40 bis 120°C. Der Polymerisationsdruck  
10 ist von untergeordneter Bedeutung und kann im Bereich von Normaldruck oder leichtem Unterdruck, z. B. > 800 mbar oder bei Überdruck, z. B. bis 10 bar erfolgen, wobei höhere oder niedrigere Drücke ebenfalls angewendet werden können.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden übliche radikalbildende Substanzen eingesetzt. Bevorzugt sind Initiatoren aus den Gruppen der Azoverbindungen, der Peroxidverbindungen und der Hydroperoxidverbindungen ausgewählt. Zu den Peroxidverbindungen zählen beispielsweise Acetylperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, tert-Butylperoxy-isobutyrat, Caproylperoxid. Zu den Hydroperoxiden zählen neben Wasserstoffperoxid auch organische Peroxide wie Cumolhydroperoxid,  
15 tert.-Butylhydroperoxid, tert.-Amylhydroperoxid und dergleichen. Zu den Azoverbindungen zählen beispielsweise 2,2'-Azobis-isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], 1,1'-Azobis(1-cyclohexanarbonitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyroamidin). Besonders bevorzugt ist Azobisisobutyronitril (AIBN). Üblicherweise  
20 setzt man den Initiator in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Monomere M ein, wobei man auch größere Mengen einsetzen kann, z. B. bis zu 30 Gew.-%, beispielsweise im Falle des Wasserstoffperoxids. Die optimale Menge an Initiator hängt naturgemäß von dem eingesetzten Initiatorsystem ab und kann vom Fachmann in Routineexperimenten ermittelt  
25 werden.  
30

Der Initiator kann teilweise oder vollständig im Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Vorzugsweise gibt man die Hauptmenge des Initiators, insbesondere wenigstens 80 %, z. B. 80 bis 100 % des Initiators im Verlauf der Polymerisation in den Polymerisations-  
35 reaktor.

Selbstverständlich kann das Molekulargewicht der Kammpolymere durch Zugabe von Reglern in einer geringen Menge, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierenden Monomere M, eingestellt werden. Als Regler kommen insbesondere organi-

sche Thioverbindungen z. B. Mercaptoalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptocarbonsäuren wie Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure, Alkylmercaptane wie Dodecylmercaptan, ferner Allylalkohole und Aldehyde in Betracht.

- 5 Insbesondere erfolgt die Herstellung der Kammpolymere durch radikalische Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, dipolar-aprotische Lösungsmittel, z. B. N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon (NMP), N-Ethylpyrrolidon, weiterhin Dimethylsulfoxid (DMSO),
- 10 N,N-Dialkylamide aliphatischer Carbonsäuren wie N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid, weiterhin aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, die halogeniert sein können wie Hexan, Chlorbenzol, Toluol oder Benzol sowie Mischungen hiervon. Bevorzugte Lösungsmittel sind Isopropanol, Methanol, Toluol, DMF, NMP, DMSO und Hexan, besonders bevorzugt ist DMF. Weiterhin
- 15 kann die Herstellung der Kammpolymere in einem Gemisch der zuvor beschriebenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische mit Wasser erfolgen. Der Wasseranteil dieser Gemische ist dabei bevorzugt kleiner 50 Vol.-% und insbesondere kleiner 10 Vol.-%.
- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend:
- i) wenigstens eins der zuvor beschriebenen Kammpolymere und
  - ii) wenigstens einen organischen Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist.
- 25 In den erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff und/oder Effektstoff zu Kammpolymer im Bereich von 1 : 10 bis 3 : 1 und insbesondere im Bereich von 1 : 5 bis 2 : 1 liegt. Dementsprechend liegt das Kammpolymer in den erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen
- 30 typischerweise in einer Menge von 0,3 bis 10 Gew.-Teilen, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-Teilen und speziell 1 bis 5 Gew.-Teilen bezogen auf 1 Gew.-Teil Wirkstoff bzw. Effektstoff, vor.
- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine feste oder pastöse Wirkstoffformulierung, die wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist, und wenigstens ein erfindungsgemäßes Kammpolymer enthält. Die Formulierung enthält im Wesentlichen keine oder nur geringe Mengen, d. h. < 10 Gew.-% an Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Als weitere Bestandteile können diese Zusammensetzungen die für den
- 35

jeweiligen Anwendungszweck typischen Hilfsmittel und Additive enthalten. Der Anteil der Hilfsmittel und Additive wird typischerweise 30 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% und speziell 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen bzw. pastösen Wirkstoffformulierung nicht überschreiten. Pastös bedeutet in diesem Zusammenhang,  
5 dass die Mischung hochviskos, d. h. zähflüssig ist und zumindest eine honigartige Konsistenz aufweist, wobei die Viskosität typischerweise wenigstens 50 Pa.s, insbesondere wenigstens 100 Pa.s (nach DIN 53019-2 bei 25 °C) beträgt.

Der Anteil an Kammpolymer in der festen oder pastösen Wirkstoffformulierung beträgt  
10 typischerweise wenigstens 20 Gew.-% und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 30 bis 90 Gew.-% und speziell im Bereich von 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Der Anteil an Wirk- oder Effektstoff liegt häufig im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 10 bis 60 Gew.-% und speziell im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%. Der Anteil sonstiger Bestandteile wie Wasser, organische Lösungsmittel, Hilfsmittel und Additive wird  
15 typischerweise 30 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% und speziell 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen bzw. pastösen Wirkstoffformulierung nicht überschreiten.

20 Eine weitere Ausführungsform erfindungsgemäßer Formulierungen betrifft eine flüssige Formulierung. Diese flüssigen Formulierungen enthalten wenigstens einen, in Wasser schlecht oder unlöslichen Wirk oder Effektstoff, wenigstens ein erfindungsgemäßes Kammpolymer und ein flüssiges Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

25 Geeignete Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel sind neben Wasser auch organische Lösungsmittel, insbesondere solche, die mit Wasser mischbar sind, sowie Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser. Beispiele für mit Wasser mischbare Lösungsmittel umfassen C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Ketone wie Aceton und Methylethylketon, cyclische Ether wie Dioxan und Tetrahydrofuran, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol,  
30 n-Butanol, tert.-Butanol, Polyole und deren Mono- und Dimethylether wie Glykol, Propandiol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldimethylether, Glycerin, cyclische Carbonate mit 3 bis 6 C-Atomen wie Ethylencarbonat (= 1,3-Dioxolan-2-on), sowie weiterhin C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Formamid, Acetamid,  
35 Dimethylacetamid, Butyrolacton, 2-Pyrrolidon und N-Methylpyrrolidon.

Bevorzugtes Verdünnungsmittel ist Wasser oder ein wässriges Medium, das bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wässrigen Mediums, eines oder mehrere organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel enthält. Formulierungen, die als Ver-

dünnungsmittel Wasser oder ein wässriges Medium enthalten, umfassen Wasser oder ein wässriges Medium als kontinuierliche Phase und wenigstens eine disperse Phase, die im Wesentlichen aus dem wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff und dem wenigstens einen erfindungsgemäßen Kammpolymer bestehen. In diesen wässrigen  
5 Wirkstoffformulierungen liegen der Wirk- bzw. Effektstoff und das Kammpolymer vermutlich in Form von Aggregaten aus Wirkstoff bzw. Effektstoff und den erfindungsgemäßen Kammpolymeren vor. Diese Wirk- bzw. Effektstoff-haltige Phase bildet somit eine disperse Phase, die den Wirkstoff bzw. den Effektstoff und wenigstens ein erfindungsgemäßes Kammpolymer enthält.

10

Der Wirkstoff liegt in der kontinuierlichen wässrigen Phase in äußerst feinteiliger Form vor. Man nimmt an, dass der Wirkstoff in der wässrigen Phase mit dem erfindungsgemäßen Kammpolymer Aggregate bildet. Diese Aggregate weisen in der Regel mittlere Teilchengrößen unterhalb 1  $\mu\text{m}$ , häufig unterhalb 500 nm, insbesondere unterhalb  
15 400 nm, speziell unterhalb 300 nm und ganz speziell unterhalb 200 nm auf.

Der Anteil an Kammpolymer in der flüssigen Wirkstoffformulierung beträgt typischerweise wenigstens 5 Gew.-% und liegt häufig im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 7 bis 40 Gew.-% und speziell im Bereich von 10 bis 35 Gew.-%,  
20 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Der Anteil an Wirk- oder Effektstoff liegt häufig im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%. Der Anteil an Verdünnungsmittel liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 94,5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 25 bis 92 Gew.-% und speziell im Bereich von 30 bis 85 Gew.-%. Der Anteil sonstiger Hilfsmittel und Additive wird typischerweise 10 Gew.-%, insbesondere 5,  
25 bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Wirkstoffformulierung nicht überschreiten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Typischerweise umfasst die Herstellung der erfindungsgemäßen  
30 Wirkstoff- bzw. Effektstoffformulierung die Herstellung bzw. Bereitstellung einer homogenen, nichtwässrigen Mischung, umfassend die erfindungsgemäße Kammpolymer und wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff.

35 Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren die Herstellung einer homogenen, nicht wässrige Mischung, die wenigstens ein erfindungsgemäßes Kammpolymer und wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff enthält. Diese Mischung ist, wenn sie keine flüssigen Bestandteile enthält, in

der Regel fest oder hochviskos bzw. pastös und wird hier und im Weiteren als feste oder pastöse Formulierung bezeichnet.

Zum Herstellen der homogenen, nicht wässrigen Mischung wird man in der Regel den  
5 Wirkstoff in eine flüssige Form des Kammpolymers, beispielsweise in eine Schmelze  
des Kammpolymers oder vorzugsweise in eine Lösung des Kammpolymers in einem  
organischen Lösungsmittel einarbeiten. Das Einarbeiten kann auch durch Extrusion  
einer Mischung von Wirkstoff und Kammpolymer und gegebenenfalls Lösungsmittel  
10 erfolgen. Sofern man ein Lösungsmittel verwendet, wird man anschließend das Lö-  
sungsmittel möglichst weitgehend und vorzugsweise vollständig entfernen, z. B. durch  
Destillation (oder im Falle einer Extrusion z.B. auch mittels eines Entgasungsextru-  
ders), wobei man eine feste oder hochviskose, bzw. pastöse Lösung des Wirkstoffs in  
dem Kammpolymer erhält. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind grundsätzlich solche,  
15 die sowohl den Wirkstoff als auch das Kammpolymer zu lösen vermögen, beispielswei-  
se aliphatische Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, N,N-Dialkylamide aliphatischer  
Carbonsäuren wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, N-Alkylactame wie N-  
Methylpyrrolidon, die vorgenannten aliphatischen und alicyclischen Ether, beispiels-  
weise Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlor-  
ethan, Ester aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen wie Ethylacetat,  
20 Butylacetat, Butylformiat, Methylpropionat, Methybutyrat und Mischungen der vorge-  
nannten Lösungsmittel. An dieser Stelle können gegebenenfalls gewünschte Additive  
und Hilfsmittel in an sich bekannter Weise in die Zusammensetzung eingearbeitet wer-  
den.

25 Diese Vorgehensweise ist grundsätzlich auch zur Herstellung lösungsmittelhaltiger  
Formulierungen geeignet, wobei man dann in der Regel auf ein Entfernen des Lö-  
sungsmittels verzichten kann oder das zur Herstellung der homogenen Mischung ge-  
gebenenfalls eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes organisches Lösungsmittel  
ersetzt.

30 Die erfindungsgemäßen festen Wirkstoffformulierungen können auch durch Trocknen  
einer erfindungsgemäßen flüssigen Formulierung, insbesondere durch Trocknen einer  
wässrigen Wirkstoffformulierung hergestellt werden. Beispielsweise lassen sich die  
erfindungsgemäße flüssige Wirkstoffformulierungen, insbesondere wässrigen Wirk-  
35 stoffformulierungen aber auch Lösungen des Wirk- bzw. Effektstoffs und der Kammpo-  
lymere in einem organischen Lösungsmittel zu einem redispergierbaren festen Material  
wie z. B. Pulver oder Granulate trocknen. D.h. durch Entfernen der wässrigen Phase  
bzw. des organischen Lösungsmittels während des Trocknens erhält man je nach  
Trocknungsbedingungen feinteilige Pulver oder grobteilige Granulate, die sich ohne

weiteres in Wasser lösen oder dispergieren lassen, ohne dass eine nennenswerte Teilchenvergrößerung eintritt.

- 5 Dementsprechend betrifft eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung feste Wirkstoffformulierungen, die durch Trocknen der wässrigen Wirkstoffformulierungen erhalten werden. Hierbei handelt es sich um feste Materialien, die üblicherweise partikelförmig anfallen. Je nach Art des Trocknungsverfahrens erhält man z. B. Pulver oder Granulate.
- 10 Zur Trocknung entfernt man die flüchtigen Bestandteile, d. h. Wasser und/oder organische Lösungsmittel, nach üblichen Methoden. Zu nennen sind insbesondere die konvektive Trocknungsmethoden, wie die Sprühtrocknung, Sprühwirbelschichttrocknung, Stromtrocknung, Mahltrocknung, Bandtrocknung und Mischformen dieser Trocknungsmethoden, durch Kontaktverfahren wie Walzentrocknung, Kammer-
- 15 trocknung, Dünnschichttrocknung, Trocknung in einem Schaufeltrockner oder in einem Trommeltrockner, Gefriertrocknung, und Strahlungstrocknung. Derartige Verfahren sind dem Fachmann geläufig, z. B. aus C. M. van't Land "Industrial Drying Equipment" Marcel Decker, Inc. 1991; O. Krischer, W. Kast, K. Kröll, "Trocknungstechnik", Bd. 1 bis
- 20 3, Springer-Verlag 1978, 1959 und 1989; K. Masters, Spraydrying Handbook Longman Scientific and Technical; H. Uhlmann/Lothar Mörl, Wirbelschicht/Sprühgranulat, Springer-Verlag 2000. Vorzugsweise erfolgt die Trocknung der wässrigen Wirkstoffformulierungen bei Temperaturen unterhalb des Glaspunktes des Kammers und insbesondere im Bereich von -20 °C bis 100 °C.
- 25 In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man eine wässrige Wirkstoffformulierung her, indem man zunächst eine homogene, nicht wässrige Mischung, umfassend ein Kammers und wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff herstellt und die so erhaltene Mischung anschließend in Wasser oder einem wässrigen Medium dispergiert, beispielsweise durch Anwendung von Scherkräften,
- 30 z.B. durch Rühren oder mittels eines Dispergators. Bezüglich der Herstellung der homogenen, nicht wässrigen Mischung gilt das zuvor im Zusammenhang mit der ersten Ausführungsform für die Herstellung einer homogenen, nicht wässrigen Mischung, umfassend Kammers und Wirkstoff und/oder Effektstoff, Gesagte in analoger Weise. Das Dispergieren kann sowohl bei Temperaturen im Bereich der Umgebungstemperatur
- 35 als auch bei erhöhter Temperatur erfolgen, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C und insbesondere im Bereich von 20 bis 50 °C.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der wässrigen Wirkstoffformulierung durch Einarbeiten des Wirkstoffs und/oder Effekt-

stoffs in eine wässrige Lösung/Dispersion des Kamm polymers. Hierzu geht man in der Regel so vor, dass man das Einarbeiten bei einer Temperatur durchführt, die oberhalb der Schmelztemperatur des Wirk- bzw. Effektstoffs liegt und vorzugsweise bei einer Temperatur, bei der die Wirk- bzw. Effektstoffschmelze niedrigviskos ist, d. h. eine Viskosität im Bereich von 1 bis 1000 mPa.s (nach DIN 53019-2 bei 25 °C) aufweist. Vorzugsweise erfolgt das Einarbeiten unter Anwendung von starken Scherkräften, beispielsweise in einem Ultraturrax.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Herstellung der wässrigen Wirkstoffformulierung durch ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte a bis c:

- a) Herstellung einer Lösung von Wirkstoff und/oder Effektstoff und gegebenenfalls Kamm polymer in einem organischen Lösungsmittel, das einen Siedepunkt unter dem von Wasser aufweist und
- b) Vermischen der Lösung des Wirkstoffs und/oder Effektstoffs mit Wasser oder mit einer wässrigen Lösung des Kamm polymers und
- c) Entfernen des Lösungsmittels.

Hierbei kann man alternativ so vorgehen, dass die Lösung des Wirkstoffs das Kamm polymer enthält und man diese Lösung mit Wasser vermischt, oder dass die Lösung des Wirkstoffs nur einen Teil des Kamm polymers oder kein Kamm polymer enthält und man diese Lösung mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion des Kamm polymers vermischt. Das Vermischen kann in geeigneten Rührgefäßen erfolgen, wobei man entweder Wasser oder die wässrige Lösung des Kamm polymers vorlegen kann und hierzu die Lösung des Wirk- oder Effektstoffs gibt, oder alternativ die Lösung des Wirk- oder Effektstoffs vorlegt und hierzu das Wasser bzw. die wässrige Lösung des Kamm polymers gibt. Anschließend entfernt man das organische Lösungsmittel ganz oder teilweise, z. B. durch Destillation, wobei man gegebenenfalls Wasser zusetzt.

In einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform gibt man die Wirkstofflösung und das Wasser bzw. die wässrige Lösung des Kamm polymers kontinuierlich in eine Mischzone und entnimmt dieser kontinuierlich die Mischung, aus der man anschließend das Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt. Die Mischzone kann beliebig ausgestaltet werden. Grundsätzlich sind hierfür alle Apparaturen geeignet, die ein kontinuierliches Mischen von Flüssigkeitsströmen ermöglichen. Derartige Apparaturen sind bekannt, z. B. aus Continuous Mixing of Fluids (J.-H. Henzler) in Ullmann's Encyclopedia 5th ed. on CD-Rom, Wiley-VCH. Die Mischzonen können als statische oder dynamische Mischer oder Mischformen davon ausgestaltet sein. Als Mischzonen kommen insbesondere auch Jet-Mischer oder vergleichbare Mischer mit Düsen in Betracht. In

einer bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der Mischzone um die im "Handbook of Industrial Crystallization" (A. S. Myerson, 1993 Butterworth-Heinemann, Seite 139, ISBN 0-7506-9155-7) beschriebene Apparatur oder eine vergleichbare Apparatur.

- 5 Das Volumenverhältnis von Wirkstofflösung zu Wasser bzw. wässriger Lösung des erfindungsgemäßen Kammpolymer kann über weite Bereich variiert werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 10.
- 10 Naturgemäß sollte das Lösungsmittel geeignet sein, das erfindungsgemäße Kammpolymer und den Wirkstoff in den gewünschten Mengenverhältnissen zu lösen. Geeignete Lösungsmittel kann der Fachmann durch Routineexperimente ermitteln. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole wie Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, die vorgenannten aliphatischen und alicyclischen Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton,
- 15 Methylethylketon, Lactone wie gamma-Butyrolacton, Carbonate wie Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Lactame wie Pyrrolidon, N-methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Caprolactam, Amide aliphatischer Carbonsäuren wie Acetamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril
- 20 halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlorethan, Ester aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen wie Ethylacetat, Butylacetat, Butylformiat, Methylpropionat, Methybutyrat und dergleichen sowie Mischungen der vorgenannten organischen Lösungsmittel.
- 25 Der Gehalt an Wirk- und/oder Effektstoff kann über weite Bereiche variiert werden. Insbesondere ermöglichen die Kammpolymere das Herstellen von so genannten Wirkstoffkonzentraten, welche den Wirkstoff in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, z. B. in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, enthalten.
- 30 Vorteilhafterweise können die erfindungsgemäßen Formulierungen, insbesondere die wässrigen Wirkstoffformulierungen und die festen bzw. pastösen Formulierungen lösungsmittelfrei oder lösungsmittelarm formuliert werden, d. h. der Anteil an flüchtigen, organischen Bestandteilen in den Wirkstoffformulierungen beträgt häufig nicht mehr als
- 35 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% und speziell nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Flüchtige Bestandteile sind dabei solche, die bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb 200 °C aufweisen.

In den erfindungsgemäßen Formulierungen können eine Vielzahl unterschiedlicher Wirk- und Effektstoffe formuliert werden. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Formulierungen organischer Wirkstoffe, insbesondere niedermolekularer Wirkstoffe mit einem Molekulargewicht von nicht mehr als 2000 Dalton, insbesondere nicht mehr 1000 Dalton, z. B. im Bereich von 100 bis 1000 Dalton und speziell im Bereich von 150 bis 500 Dalton. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Formulierung von Wirkstoffen für den Pflanzenschutz, d. h. von Herbiziden, Fungiziden, Nematiziden, Akariziden, Insektiziden sowie Wirkstoffen, die das Pflanzenwachstum regulieren.

10

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen um insektizide und/oder fungizide Wirkstoffe.

Beispiele für fungizide Wirkstoffe, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zu einer Wirkstoffformulierung formuliert werden können, umfassen die folgenden organischen Verbindungen:

- Strobilurine, wie z. B. Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, Orysastrobin, (2-Chlor-5-[1-(3-methyl-benzyloxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethylester, (2-Chlor-5-[1-(6-methyl-pyridin-2-ylmethoxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethylester, 2-(ortho-(2,5-Dimethylphenyl)-oxymethyl)phenyl)-3-methoxy-acrylsäuremethylester;

25

#### Carbonsäureamide

- Carbonsäureanilide, wie z. B. Benalaxyl, Benodanil, Boscalid, Carboxin, Mepronil, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamide, Tiadinil, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-brom-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-trifluormethyl-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-chlor-3'-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-dichlor-4-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-di-chlor-5-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-phenyl)-amid. Geeignete Carbonsäureanilide sind weiterhin Benaxalyl-M, Bixafen, Isotianil, Kiralaxyl, Tecloftalam, 2-Amino-4-methylthiazol-5-carbonsäureanilid, 2-Chlor-N-(1,1,3-trimethylindan-4-yl)nicotinamid, N-(3',4'-Dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-

35

- carbonsäureamid, N-(3',4'-Dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure-[2-(1,3-dimethylbutyl)phenyl]amid, N-(4'-Chlor-3',5-difluorbiphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(4'-Chlor-3',5-difluorbiphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(3',5-Difluor-4'-methylbiphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(3',5-Difluor-4'-methylbiphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(2-Bicyclopropyl-2-ylphenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(cis-2-Bicyclopropyl-2-ylphenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid und N-(trans-2-Bicyclopropyl-2-ylphenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid;
- Carbonsäuremorpholide, wie z. B. Dimethomorph, Flumorph;
  - Benzoessäureamide, wie z. B. Flumetover, Fluopicolide (Picobenzamid), Zoxamide. Geeignet ist auch N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-formuylamino-2-hydroxybenzamid;
  - Sonstige Carbonsäureamide, wie z. B. Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-methylsulfonylamino-3-methyl-butyramid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-ethylsulfonylamino-3-methyl-butyramid. Geeignet ist weiterhin Oxytetracyclin, Silthiofam, N-(6-Methoxypyridin-3-yl)cyclopropancarbonsäureamid;

#### Azole

- Triazole, wie z. B. Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenoconazole, Diniconazole, Enilconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Flusilazole, Fluquinconazole, Flutriafol, Hexaconazol, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazol, Myclobutanil, Penconazole, Propiconazole, Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimenol, Triadimefon, Triticonazole;
- Imidazole, wie z. B. Cyazofamid, Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole;
- Benzimidazole, wie z. B. Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Thiabendazole; und sonstige, wie Ethaboxam, Etridiazole, Hymexazole;

#### Stickstoffhaltige Heterocyclenverbindungen

- Pyridine, wie z. B. Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-Chlor-phenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]-pyridin;

- Pyrimidine, wie z. B. Bupirimate, Cyprodinil, Ferimzone, Fenarimol, Me-panipyrim, Nuarimol, Pyrimethanil;
  - Piperazine, wie Triforine;
  - Pyrrole, wie Fludioxonil, Fencpiclonil;
  - 5 • Morpholine, wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph;
  - Dicarboximide, wie Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
  - Sonstige, wie Acibenzolar-S-methyl, Anilazin, Captan, Captafol, Dazomet, Di-  
clomezine, Fenoxanil, Folpet, Fenpropidin, Famoxadone, Fenamidone, Octhili-  
none, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon, Quinoxifen, Tricyclazole, 6-Aryl-  
10 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidinen, beispielsweise Verbindungen der nachfolgend  
definierten Formel (IV), z. B. 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-  
phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 2-Butoxy-6-iodo-3-propyl-chromen-4-on,  
3-(3-Brom-6-fluoro-2-methyl-indol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazol-1-sulfon-  
säuredimethylamid;
  - 15
- Carbamate und Dithiocarbamate
- Dithiocarbamate, wie Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metam, Propineb,  
Thiram, Zineb, Ziram;
  - 20 • Carbamate, wie Diethofencarb, Flubenthiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb,  
3-(4-Chlor-phenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methyl-butyrylamino)-  
propionsäuremethylester, N-(1-(1-(4-cyanophenyl)ethylsulfonyl)-but-2-yl) car-  
baminsäure-(4-fluorphenyl)ester;
- 25 Sonstige Fungizide
- Guanidine, wie Dodine, Iminoctadine, Guazatine;
  - Antibiotika, wie Kasugamycin, Polyoxine, Streptomycin, Validamycin A;
  - Organometallverbindungen, wie Fentin Salze;
  - 30 • Schwefelhaltige Heterocyclenverbindungen, wie Isoprothiolane, Dithianon;
  - Organophosphorverbindungen, wie Edifenphos, Fosetyl, Fosetylaluminium,  
Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-methyl, Phosphorige Säure und ihre Salze;
  - Organochlorverbindungen, wie Thiophanat Methyl, Chlorothalonil, Dichlofluanid,  
Tolyfluanid, Flusulfamide, Phthalide, Hexachlorbenzol, Pencycuron, Quintoze-  
ne;
  - 35 • Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton;
  - Sonstige, wie z. B. Spiroxamine, Cyflufenamid, Cymoxanil, Metrafenon.

Beispiele für herbizide Wirkstoffe, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zu Wirkstoffformulierung formuliert werden können, umfassen:

- 1,3,4-Thiadiazole wie Buthidazole und Cyprazole;
- 5 • Amide wie Allidochlor, Benzoylpropethyl, Bromobutide, Chlorthiamid, Dimepiperate, Dimethenamid, Diphenamid, Etobenzanid, Flampropmethyl, Fosamin, Isoxaben, Metazachlor, Monalide, Naptalame, Pronamid, Propanil;
- Aminophosphorsäuren wie Bilanafos, Buminafos, Glufosinateammonium, Glyphosate, Sulfosate;
- 10 • Aminotriazole wie Amitrol, Anilide wie Anilofos, Mefenacet;
- Anilide wie Anilofos, Mefenacet;
- Aryloxyalkansäure wie 2,4-D, 2,4-DB, Clomeprop, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Fenoprop, Fluroxypyr, MCPA, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Napropamide, Napro-panillide, Triclopyr;
- 15 • Benzoessäuren wie Chloramben, Dicamba;
- Benzothiadiazinone wie Bentazon;
- Bleacher wie Clomazone, Diflufenican, Fluorochloridone, Flupoxam, Fluridone, Pyrazolate, Sulcotrione;
- Carbamate wie Carbetamid, Chlorbufam, Chlorpropham, Desmedipham,
- 20 Phenmedipham, Vernolate;
- Chinolinsäuren wie Quinclorac, Quinmerac;
- Dichlorpropionsäuren wie Dalapon;
- Dihydrobenzofurane wie Ethofumesate;
- Dihydrofuran-3-one wie Flurtamone;
- 25 • Dinitroaniline wie Benefin, Butralin, Dinitramin, Ethalfluralin, Fluchloralin, Iso-propalin, Nitralin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamine, Profluralin, Trifluralin,
- Dinitrophenole wie Bromofenoxim, Dinoseb, Dinoseb-acetat, Dinoterb, DNOC, Medinoterb-Acetat;
- Diphenylether wie Acifluorfen-sodium, Aclonifen, Bifenox, Chlornitrofen,
- 30 Difenoxuron, Ethoxyfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen-ethyl, Fomesafen, Furyloxyfen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxyfluorfen;
- Dipyridyle wie Cyperquat, Difenzoquat-methylsulfat, Diquat, Paraquat-dichlorid;
- Imidazole wie Isocarbamid;
- Imidazolinone wie Imazamethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazamethabenz-
- 35 methyl, Imazethapyr, Imazapic, Imazamox;
- Oxadiazole wie Methazole, Oxadiargyl, Oxadiazon;
- Oxirane wie Tridiphane;
- Phenole wie Bromoxynil, Ioxynil;

- Phenoxyphenoxypropionsäureester wie Clodinafop, Cyhalofop-butyl, Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl, Fenthiapropethyl, Fluazifop-butyl, Fluazifop-P-butyl, Haloxyfop-ethoxy-ethyl, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-P-methyl, Isoxapyrifop, Propaquizafop, Quizalofop-ethyl, Quizalofop-P-ethyl, 5 Quizalofop-tefuryl;
- Phenyllessigsäuren wie Chlorfenac;
- Phenylpropionsäuren wie Chlorphenprop-methyl;
- ppi-Wirkstoffe wie Benzofenap, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Flumipropyn, Flupropacil, Pyrazoxyfen, Sulfentrazone, Thidiazimin;
- 10 • Pyrazole wie Nipyraclofen;
- Pyridazine wie Chloridazon, Maleic hydrazide, Norflurazon, Pyridate;
- Pyridincarbonsäuren wie Clopyralid, Dithiopyr, Picloram, Thiazopyr;
- Pyrimidylether wie Pyrithiobacsäure, Pyrithiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127;
- Sulfonamide wie Flumetsulam, Metosulam;
- 15 • Triazolcarboxamide wie Triazofenamid;
- Uracile wie Bromacil, Lenacil, Terbacil;
- ferner Benazolin, Benfuresate, Bensulide, Benzofluor, Bentazon, Butamifos, Cafenstrole, Chlorthal-dimethyl, Cinmethylin, Dichlobenil, Endothall, Fluorben-tranil, Mefluidide, Perfluidone, Piperophos, Topramezone und Prohexadion-20 Calcium;
- Sulfonylharnstoffe wie Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfu-ron-methyl, Flazasulfuron, Halosulfuron-methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsul-25 furon, Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Tritosulfuron;
- Pflanzenschutz-Wirkstoffe vom Cyclohexenon-Typ wie Alloxydim, Clethodim, Cloproxydim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim. Ganz besonders bevorzugte herbizide Wirkstoffe vom Cyclohexenon-Typ sind: Tepraloxydim 30 (vgl. AGROW, Nr. 243, 3.11.95, Seite 21, Cycloxydim) und 2-(1-[2-{4-Chlorphenoxy}propyl-oxyimino]butyl)-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on und vom Sulfonylharnstoff-Typ: N-(((4-methoxy-6-[trifluormethyl]-1,3,5-triazin-2-yl)amino)carbo-nyl)-2-(trifluormethyl)-benzolsulfonamid.

35

Beispiele für Insektizide, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zu Wirkstoffformulierung formuliert werden können, umfassen:

- 5

10

15

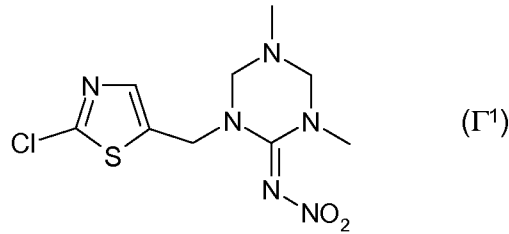
20

25

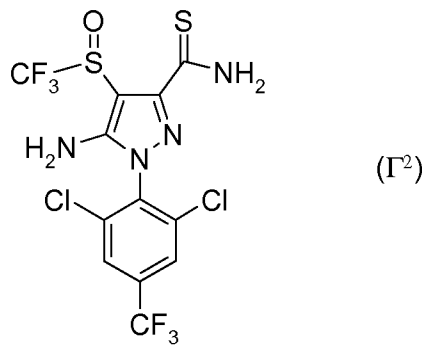
30

35
- Organo(thio)phosphate wie Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Cadudsafos, Chlorethoxyphos, Chlorfenvinphos, Chlor-mephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorfenvinphos, Coumaphos, Cya-nophos, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos/ DDVP, Dicrotophos, Di-methoate, Dimethylvinphos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fenthion, Fosthiazate, Heptenophos, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methamidophos, Methidathion, Methyl-parathion, Me-vinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Paraoxon, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Sulfotep, Sulprophos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorfon, Vamidothion;
  - Carbamate wie Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxycarb, Formetanat, Furathiocarb, Isoproc carb, Methiocarb, Methomyl, Me-tolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazemate, Tri-methacarb, XMC, Xyllycarb;
  - Pyrethroide, wie Acrinathrin, Allethrin, d-cis-trans Allethrin, d-trans Allethrin, Bi-fenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin S-cyclopentenyl, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, beta-Cyfluthrin, Cyhalothrin, lambda-Cyhalothrin, gamma-Cyhalothrin, Cyphenothrin, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, beta-Cypermethrin, theta-Cypermethrin, zeta-Cypermethrin, Deltamethrin, Em-penthrin, Esfenvalerat, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerat, Flucythrinat, Flumethrin, tau-Fluvalinate, Halfenprox, Imiprothrin, Permethrin, Phenothrin, Prallethrin, Profluthrin, Pyrethrin I and II, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Di-mefluthrin, ZXI 8901;
  - Arthropode Wachstumsregulatoren: a) Chitinsyntheseinhibitoren z. B. Benzoyl-harnstoffe wie Bistrifluron, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufe-noxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Teflubenzuron, Triflumuron, Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazole, Clofentezine; b) Ecdysone antagonisten, wie Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide, Azadirachtin; c) Juvenoide wie Pyriproxyfen, Hydroprene, Ki-noprene, Methoprene, Fenoxycarb; d) Lipid-Biosyntheseinhibitors wie Spirodi-clofen, Spiromesifen, Spirotetramat;
  - Agonisten/Antagonisten der Nicotin Rezeptoren: Acetamiprid, Clothianidin, Di-notefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Thiacloprid, Thiamethoxam, Nicotin, Ben-

sultap, Cartap-hydrochloride, Thiocyclam, Natrium-Thiosultap; die Thiazolverbindung der Formel ( $\Gamma^1$ )



- 5
- GABA Antagonisten wie Acetoprol, Chlordan, Endosulfan, Ethiprol, gamma-HCH (Lindan), Fipronil, Vaniliprol, Pyrafluprol, Pyriprol, Vaniliprol, Phenylpyrazol-Verbindungen der Formel  $\Gamma^2$



- 10
- Macrocyclische Lactone wie Abamectin, Emamectin, Emamectinbenzoate, Milbemectin, Lepimectin, Spinosad;
  - MET I Verbindungen wie Fenazaquin, Fenpyroximat, Flufenerim, Pyridaben, Pyrimidifen, Rotenon, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad;
  - METI II und III Verbindungen wie Acequinocyl, Fluacrypyrim, Hydramethylnon;
  - Entkopplungsverbindungen wie Chlorfenapyr, DNOC;

15

  - Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung wie Azocyclotin, Cyhexatin, Diafenthion, Fenbutatinoxid, Propargit, Tetradifon;
  - Verschiedene Oxidaseinhibitoren wie Piperonylbutoxid;
  - Natrium-Kanal-Blocker wie Indoxacarb, Metaflumizone;
  - Microbielle Disruptoren wie Bacillus thuringiensis subsp. israelensis, Bacillus sphaericus, Bacillus thuringiensis subsp. aizawai, Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki, Bacillus thuringiensis subsp. tenebrionis;

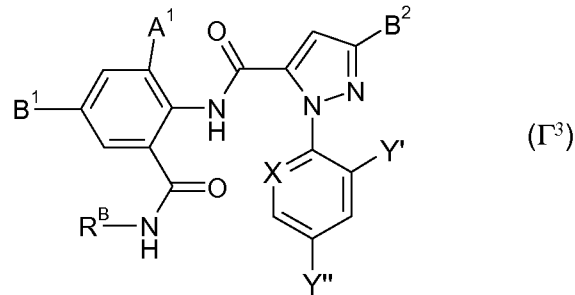
20

  - Weitere wie Amitraz, Benclonthiaz, Benzoximat, Bifenazat, Bromopropylat, Cartap, Chinomethionat, Chloropicrin, Flonicamid, Methylbromid, Pyridalyl, Py-metrozin, Rynaxypursulfur, Brechweinstein, Thiocyclam, Tribufosflubendiamide,

25

  - Cyenopyrafen, Flupyrzofos, Cyflumetofen, Amidoflumet, NNI-0101, N-R'-2,2-Dihalo-1-R''-cyclopropancarboxamid-2-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyl)hydrazon oder N-R'-2,2-Di(R''')propionamid-2-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-p-tolyl)-hydrazon, worin R' für Methyl oder Ethyl steht, Halo für Chlor

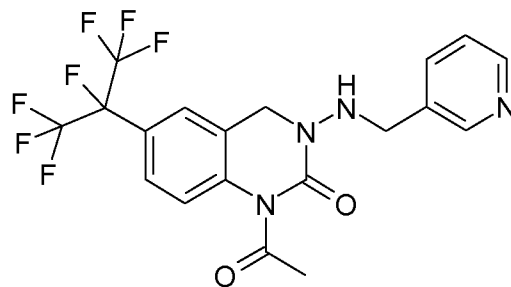
oder Brom steht, R'' für Wasserstoff oder Methyl steht und R''' für Methyl oder Ethyl steht, Anthranilamide der Formel  $\Gamma^3$



5 worin A<sup>1</sup> für CH<sub>3</sub>, Cl, Br, I steht, X für C-H, C-Cl, C-F oder N steht, Y' für F, Cl oder Br steht, Y'' für F, Cl, CF<sub>3</sub> steht, B<sup>1</sup> für Wasserstoff, Cl, Br, I, CN steht, B<sup>2</sup> für Cl, Br, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>H steht and R<sup>B</sup> für Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> steht, und Malononitrile wie in JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399 oder

10 JP 2004 99597 beschrieben;

- Malodinitrile wie CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, 2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropentyl)-2-(3,3,4,4,4-pentafluorbutyl)-malonodinitril und CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>
- Fluorierte Quinazolinone wie:

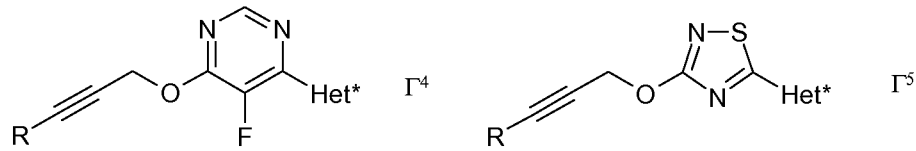


20

1-Acetyl-3-[(pyridin-3-ylmethyl)-amino]-6-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethyl-ethyl)-3,4-dihydro-1H-quinazolin-2-on;

- Außerdem Pyrimidinylalkinylother der Formel  $\Gamma^4$  oder Thiadiazolylalkinylother der Formel  $\Gamma^5$ :

25

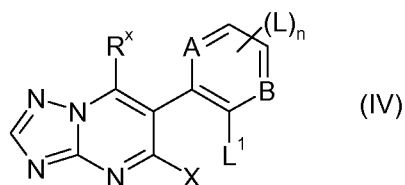


5 worin R für Methyl oder Ethyl steht und Het\* für 3,3-Dimethylpyrrolidin-1-yl, 3-Methylpiperidin-1-yl, 3,5-Dimethylpiperidin-1-yl, 4-Methylpiperidin-1-yl, Hexahydroazepin-1-yl, 2,6-Dimethylhexahydroazepin-1-yl oder 2,6-Dimethylmorpholin-4-yl. Diese Verbindungen werden beispielsweise in JP 2006 131529 beschrieben.

10 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Fungiziden bzw. die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Solubilisierung von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Fungiziden in einem wässrigen Medium.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der formulierte Wirkstoff ausgewählt unter

- Strobilurinen, z. B. Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin sowie Trifloxystrobin, insbesondere Pyraclostrobin,
- 20 - Conazolfungiziden, insbesondere Prochloraz, Cyproconazol, Epoxyconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol und speziell Epoxyconazol, Metconazol, Fluquinconazol oder Prothioconazol,
- 6-Aryl-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]-pyrimidinen, insbesondere unter Wirkstoffen der all-
- 25 - Wirkstoffen der allgemeinen Formel (IV) wie nachstehend definiert und
- Wirkstoffen der allgemeinen Formel IV



- Mischungen dieser Wirkstoffe.

30

In Formel IV haben die Variablen die folgenden Bedeutungen:

- R<sup>x</sup> ist ausgewählt unter NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>, gegebenenfalls substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl oder Naphthyl, wobei die 4 zuletzt genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können;
- 5 R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> sind unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkadienyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogencycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkinyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkinyl; oder
- 10 R<sup>14</sup> zusammen mit R<sup>15</sup> und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen für fünf- bis achtgliedriges Heterocyclyl, welches über N gebunden ist und gegebenenfalls 1, 2 oder 3 weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthält und gegebenenfalls substituiert ist;
- 15 n steht für 1, 2, 3 oder 4;
- A CH, C-L oder N;
- 20 B CH, C-L oder N;
- L ist bzw. sind unabhängig voneinander ausgewählt unter Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl;
- 25 L<sup>1</sup> ist ausgewählt unter Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl;
- X ist ausgewählt unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder
- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl.

Besonders bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 6-(3,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-(4-tert-Butyl-phenyl)-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Methyl-6-(3,5,5-trimethyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Methyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-2,7-diamin, 6-Ethyl-5-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Ethyl-6-(3,5,5-trimethyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin,

35

6-Octyl-5-propyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Methoxymethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-Octyl-5-trifluormethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Trifluormethyl-6-(3,5,5-trimethyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin und deren landwirtschaftlich geeigneten Salze.

5

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen umfassen diese eine Kombination aus wenigstens zwei Wirkstoffen, insbesondere wenigstens zwei Fungizide. Speziell handelt es sich bei der Wirkstoffkombination um eine Kombination von wenigstens einem Conazolfungizid, speziell Epoxiconazol mit wenigstens einem Strobilurin, insbesondere Pyraclostrobin, und gegebenenfalls einem weiteren Wirkstoff, z. B. Fenpropidin; um eine Kombination von zwei verschiedenen Conazolfungiziden, speziell Epoxiconazol mit wenigstens einem weiteren, von Epoxiconazol verschiedenen Conazolfungizid, insbesondere mit einem Conazolfungizid, das unter Prochloraz, Cyproconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol und speziell Metconazol, Fluquinconazol und Prothioconazol ausgewählt ist; sowie um eine Kombination von wenigstens einem 6-Aryl-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]-pyrimidinen, insbesondere einem Wirkstoff der allgemeinen Formel (IV), speziell 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin mit wenigstens einem anderen fungiziden Wirkstoffen, speziell mit einem oder mehreren Conazolfungiziden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen von Insektiziden, insbesondere von Arylpyrrolen wie Chlorfenapyr, von Pyrethroiden wie Bifenthrin, Cyfluthrin, Cycloprothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tralomethrin, alpha-Cypermethrin, Zeta-Cypermethrin und Permethrin, von Neonicotinoiden und von Semicarbazonen wie Metaflumizone.

30

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Stabilisierung bzw. Solubilisierung von Insektiziden, insbesondere von Arylpyrrolen, von Pyrethroiden, von Neonicotinoiden und von Metaflumizone, in wässriger Phase.

35

Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen, insbesondere wässriger Wirkstoffformulierungen von pharmazeutischen Wirkstoffen und Pro-Drugs. Hierzu zählen Benzodiazepine, Antihypertensiva, Vitamine, Cytostatika - insbesondere Taxol, Anästhetika, Neuroleptika, Antidepressiva

siva, Antibiotika, Antimykotika, Fungizide, Chemotherapeutika, Urologika, Thrombozytenaggregationshemmer, Sulfonamide, Spasmolytika, Hormone, Immunglobuline, Sera, Schilddrüsentherapeutika, Psychopharmaka, Parkinsonmittel und andere Antihyperkinetika, Ophthalmika, Neuropathiepräparate, Calciumstoffwechselregulatoren, Muskelrelaxantia, Narkosemittel, Lipidsenker, Lebertherapeutika, Koronarmittel, Kardiaka, Immuntherapeutika, regulatorische Peptide und ihre Hemmstoffe, Hypnotika, Sedativa, Gynäkologika, Gichtmittel, Fibrinolytika, Enzympräparate und Transportproteine, Enzyminhibitoren, Emetika, Durchblutungsfördernde Mittel, Diuretika, Diagnostika, Corticoide, Cholinergika, Gallenwegstherapeutika, Antiasthmatica, Broncholytika, Beta-rezeptorenblocker, Calciumantagonisten, ACE-Hemmer, Arteriosklerosemittel, Antiphlogistika, Antikoagulantia, Antihypotonika, Antihypoglykämika, Antihypertonika, Antifibrinolytika, Antiepileptika, Antiemetika, Antidota, Antidiabetika, Antiarrhythmika, Anti-anämika, Antiallergika, Anthelmintika, Analgetika, Analeptika, Aldosteronantagonisten, Abmagerungsmittel. Beispiele für geeignete pharmazeutische Wirkstoffe sind die insbesondere die in den Absätzen 0105 bis 0131 der US 2003/0157170 genannten Wirkstoffe.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Zubereitungen, insbesondere wässriger Zubereitungen von kosmetischen Wirkstoffen, insbesondere von kosmetischen Öle und Fetten wie Erdnussöl, Jojobaöl, Kokosnussöl, Mandelöl, Olivenöl, Palmöl, Ricinusöl, Sojaöl oder Weizenkeimöl, ätherische Öle wie Latschenkiefernöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Fichtennadelöl, Kiefernadelöl, Eukalyptusöl, Pfefferminzöl, Salbeiöl, Bergamottöl, Terpentinöl, Melissenöl, Wacholderöl, Zitronenöl, Anisöl, Kardamonöl, Campheröl etc. oder für Mischungen aus diesen Ölen.

Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Zubereitungen, insbesondere wässriger Zubereitungen von Nahrungsergänzungsmitteln wie wasserunlöslichen Vitaminen und Provitaminen wie Vitamin A, Vitamin A-Acetat, Vitamin D, Vitamin E, Tocopherol-Derivate wie Tocopherolacetat, Coenzym Q10 und Vitamin K.

Dementsprechend eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere auch zur Stabilisierung der vorgenannten Wirkstoffe in wässriger Phase.

Beispiele für Effektstoffe, die als erfindungsgemäße Wirkstoffformulierung formuliert werden können, sind:

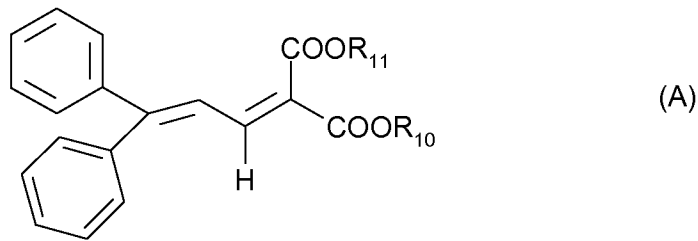
Farbstoffe: z. B. die in DE-A 102 45 209 beschriebenen Farbstoffe sowie die gemäß Colour-Index als Disperse-Farbstoffe und als Solvent-Farbstoffe bezeichneten Verbin-

dungen, die auch als Dispersionsfarbstoffe bezeichnet werden. Eine Zusammenstellung geeigneter Dispersionsfarbstoffe findet sich beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, S. 155-165 (siehe auch Bd. 7, S. 585ff - Anthrachinonfarbstoffe; Bd. 8, S. 244ff - Azofarbstoffe; Bd. 9, S. 313ff - Chinophthalonfarbstoffe). Auf diese Literaturstelle und die darin genannten Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe und Solvent-Farbstoffe umfassen verschiedenste Farbstoffklassen mit unterschiedlichen Chromophoren, beispielsweise Anthrachinonfarbstoffe, Monoazo- und Disazofarbstoffe, Chinophthalone, Methin- und Azamethinfarbstoffe, Naphthalimidfarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe und Nitrofarbstoffe. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe sind die Dispersionsfarbstoffe der folgenden Colour-Index Liste: C. I. Disperse Yellow 1 - 228, C. I. Disperse Orange 1 - 148, C. I. Disperse Red 1 - 349, C. I. Disperse Violet 1 - 97, C. I. Disperse Blue 1 - 349, C. I. Disperse Green 1 - 9, C. I. Disperse Brown 1 - 21, C. I. Disperse Black 1 - 36. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Solvent-Farbstoffe sind die Verbindungen der folgenden Colour-Index Liste: C. I. Solvent Yellow 2 - 191, C. I. Solvent Orange 1 - 113, C. I. Solvent Red 1 - 248, C. I. Solvent Violet 2 - 61, C. I. Solvent Blue 2 - 143, C. I. Solvent Green 1 - 35, C. I. Solvent Brown 1 - 63, C. I. Solvent Black 3 - 50. Erfindungsgemäß geeignete Farbstoffe sind weiterhin Derivate des Naphthalins, des Anthracens, des Perylens, des Terylens, des Quarterylens, sowie Diketopyrrolopyrrolfarbstoffe, Perinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe, Isoindolin- und Isoindolinonfarbstoffe, Porphyrinfarbstoffe, Phthalocyanin- und Naphthalocyaninfarbstoffe; und

UV-Absorber: insbesondere Verbindungen aus den nachfolgend genannten Gruppen a bis g

- a) 4,4-Diarylbutadiene,
- b) Zimtsäureester,
- c) Benzotriazole,
- 30 d) Hydroxybenzophenone,
- e) Diphenylcyanacrylate,
- f) Oxamide,
- g) 2-Phenyl-1,3,5-triazine.

35 Zur Gruppe a) der 4,4-Diarylbutadiene zählen beispielsweise Verbindungen der Formel A.



Die Verbindungen sind aus der EP-A-916 335 bekannt. Die Substituenten R<sub>10</sub> und/oder R<sub>11</sub> bedeuten bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl.

5

Zur Gruppe b) der Zimtsäureester zählen beispielsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-isoamylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonylcinnamat, Methyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-cinnamat und Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat.

10

Zur Gruppe c) der Benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; das Produkt der Veresterung von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, mit

30 R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl und Gemische davon.

Zur Gruppe d) der Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzo-

phenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2-Hydroxy-3-carboxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-bissulfonsäure und deren Natriumsalz.

Zur Gruppe e) der Diphenylcyanacrylate zählen beispielsweise Ethyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3035 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist, 2-Ethylhexyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel als Uvinul® 3039 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, erhältlich ist und 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl]propan, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist.

Zur Gruppe f) der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Di-ethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.

Zur Gruppe g) der 2-Phenyl-1,3,5-triazine zählen beispielsweise 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin wie 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in fester Form oder in flüssiger Form formuliert sein. Je nach Ausgestaltung können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch Hilfsmittel und/oder Träger enthalten, wie sie in Pflanzenschutzmitteln oder in Mitteln für den Materialschutz üblich sind. Zu den Hilfsmitteln zählen insbesondere konventionelle oberflächenaktive Substanzen und sonstige im Pflanzen- und Materialschutz übliche Additive und Trägerstoffe, die fest oder flüssig sein können. Zu den oberflächenaktiven Substanzen zählen insbesondere Tenside, insbesondere solche, die Netzmitteleigenschaften haben. Zu den sonstigen Hilfsmitteln (Additive) zählen insbesondere Verdickungsmittel, Entschäumer, Konservierungsmittel, Frostschutzmittel, Stabilisierungsmittel, Anticaking-Mittel bzw. Rieselhilfsmittel und Puffer.

Prinzipiell brauchbare konventionelle oberflächenaktive Substanzen sind anionische, nichtionische und amphotere Tenside, einschließlich Polymer-Tenside, wobei das Molekulargewicht der Tenside typischerweise einen Wert von 2000 Dalton und insbesondere 1000 Dalton nicht überschreiten wird (Zahlenmittel).

Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z. B. Kaliumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z. B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate, insbesondere Alkylsulfate und Alkylethersulfate; Sulfonate, weitere Alkyl- und Alkylarylsulfonate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Phenol- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Harnstoff, Mono- oder Dialkylbernsteinsäureestersulfonate; sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhafterweise in Form ihrer neutralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.

Zu den nichtionischen Tensiden gehören beispielsweise:

- 35
- Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate, insbesondere Ethoxylate und Propoxylate mit Alkoxilierungsgraden von üblicherweise 2 bis 100 und insbesondere 3 bis 50, z. B. Alkoxylate von C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkanolen oder Alk(adi)enolen, z. B.

- von iso-Tridecylalkohol, Laurylalkohol, Oleylalkohol oder Stearylalkohol sowie deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester z.B. deren Acetate;
- alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate,
  - 5 - Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,
  - Alkylphenolalkoxylylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Tributylphenolpolyoxyethylenether,
  - Fettaminalkoxylylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanolamidalkoxylylate, insbesondere deren Ethoxylylate,
  - 10 - Zuckertenside, Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkylpolyglycoside, N-Alkylgluconamide,
  - Alkylmethylsulfoxide,
  - Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.

15

Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminooxide, z. B. Tetradecyldimethylaminoxid.

- Weitere Tenside, die hier beispielhaft genannt werden sollen, sind Perfluortenside,
- 20 Silikontenside, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Aminosäuretenside, z. B. N-Lauroylglutamat.

- Sofern nicht spezifiziert, handelt es sich bei den Alkylketten der oben aufgeführten Tenside um lineare oder verzweigte Reste mit üblicherweise 6 bis 30 und insbesondere
- 25 re 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.

- In einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-% oder 0,1 bis 3 Gew.-% an
- 30 konventionellen oberflächenaktiven Substanzen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Kammpolymer.

- Je nach Anwendung kann es jedoch von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen mit oberflächenaktiven Substanzen formuliert werden. Dann
- 35 liegt der Anteil an konventioneller oberflächenaktiver Substanz häufig im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Kammpolymer, bzw. im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% und speziell im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der formulierten Zubereitung.

- Auch wenn ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ihr geringer Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen ist, kann es für einige Anwendungen erwünscht sein, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit organischen Lösungsmitteln, Ölen und Fetten, vorzugsweise solchen Lösungsmitteln oder Ölen und Fetten, die umweltverträglich oder biokompatibel sind, z. B. die vorgenannten mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder Lösungsmittel, Ölen oder Fetten die mit Wasser nicht oder nur sehr begrenzt mischbar sind, abzumischen. Hierzu zählen z. B.:
- 5
  - 10
    - Paraffinöle, aromatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Xylole, Solvesso 100, 150 oder 200, und dergleichen,
    - Phenole und Alkylphenole, z. B. Phenol, Hydrochinon, Nonylphenol, etc.
    - Ketone mit mehr als 4 C-Atomen wie Cyclohexanon, Isophoron, Isopheron, Acetophenon, Acetonaphthon,
  - 15
    - Alkohole mit mehr als 4 C-Atomen wie acetylierter Lanolinalkohol, Cetylalkohol, 1-Decanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol, Isooctadecanol, Isopropylalkohol, Oleylalkohol, Benzylalkohol,
    - Carbonsäureester, z. B. Adipinsäuredialkylester wie Adipinsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Phthalsäuredialkylester wie Phthalsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Essigsäurealkylester (auch verzweigte Alkylgruppen) wie
  - 20
    - Ethylacetat und Acetoessigsäureethylester, Stearate wie Butylstearat, Glycerinmonostearat, Citrate wie Acetyltributylcitrat, weiterhin Cetyloctanoat, Methyloleat, Methyl-p-hydroxybenzoat, Methyltetradecanoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Methylbenzoat, Milchsäureester wie Isopropylactat, Butyllactat und 2-Ethylhexyllactat,
  - 25
    - Pflanzenöle wie Palmöl, Rapsöl, Rizinusöl und Derivate davon wie z. B. oxydiert, Kokusnussöl, Lebertran, Maiskeimöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Olivenöl, Erdnussöl, Färberdistelöl, Sesamsamenöl, Grapefruitöl, Basilikumöl, Aprikosenöl, Ingweröl, Geranienöl, Orangenöl, Rosmarienöl, Macadamiaöl, Zwiebelöl, Mandarinenöl, Kiefernöl, Sonnenblumenöl,
  - 30
    - hydrogenierte Pflanzenöle wie hydrogeniertes Palmöl, hydrogeniertes Rapsöl, hydrogeniertes Sojabohnenöl,
    - tierische Öle wie Schweinefettöl, Fischöle,
    - Dialkylamide mittel bis langkettiger Fettsäuren z. B. Hallcomide sowie
    - Pflanzenölester wie Rapsölmethylester.

35

Geeignete Verdicker sind Verbindungen, die wässrigen Zusammensetzungen ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d. h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand. Hier sind beispielsweise Polysaccharide wie Xanthan (Kelzan<sup>®</sup> der Fa. Kelco; Rhodopol<sup>®</sup> 23 von Rhone Poulenc; oder Veegum<sup>®</sup> der

Firma R.T. Vanderbilt) sowie anorganische Schichtmineralien wie Attaclay<sup>®</sup> (Firma Engelhardt) zu nennen, wobei Xanthan bevorzugt verwendet wird.

5 Als für die erfindungsgemäßen Dispersionen geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z. B. Silikon<sup>®</sup> SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil<sup>®</sup> der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

10 Bakterizide können zur Stabilisierung den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegen Befall mit Mikroorganismen zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich typischerweise um Isothiazolon-Verbindungen, z. B. 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 5-Chlor-2-methylisothiazol-3-on, 2-Methylisothiazol-3-on oder 2-Octylisothiazol-3-on, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Proxel<sup>®</sup> der Fa. Arch Chemical Inc., Acticide<sup>®</sup> RS der Fa. Thor Chemie und Kathon<sup>®</sup> MK der Firma Rohm & Haas erhältlich  
15 sind.

Geeignete Frostschutzmittel sind organische Polyole, z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin. Diese werden in wässrigen Formulierungen eingesetzt, üblicherweise in Mengen von nicht mehr als 20 Gew.-%, z. B. 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere  
20 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Wirkstoffzubereitung.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Zubereitung, Puffer zur pH-Wert Regulation der Zubereitung oder der verdünnten Applikationsform enthalten, wobei  
25 sich die Menge und Art des eingesetzten Puffers nach den chemischen Eigenschaften und der Menge der Wirkstoffe und des Kammpolymers richtet. Beispiele für Puffer sind Alkalisalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren wie z. B. Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Fumarsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

30 Beispiele für Rieselhilfsmittel sind insbesondere Kieselsäure, speziell pyrogene Kieselsäure und Fällungskieselsäure sowie Calciumcarbonat und Magnesiumstearat. Die Menge an Rieselhilfsmittel beträgt, sofern vorhanden, typischerweise bis 5 Gew.-%, insbesondere bis 2 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 5 Gew.-% oder 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf  
35 das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Als Trägerstoffe kommen grundsätzlich alle flüssigen und festen Substanzen in Betracht, die üblicherweise in Formulierungen für den Pflanzenschutz oder Materialschutz, insbesondere in Formulierungen von Fungiziden zum Einsatz kommen und die

typischerweise chemisch inert sind. Flüssige Trägerstoffe sind insbesondere Wasser sowie Mischungen von Wasser mit organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln. Feste Trägerstoffe sind z. B. Silikate und Alumosilikate einschließlich Bolus, Löß, Tone und Tonerden, z. B. Phyllosilikate und Tektosilikate wie Montmorillonit, Hektorit, Saponit, Beidellit, Sauconit, Bentonit, Talk, Kaolin, Attapulgit, weiterhin amorphe Silikate und Kieselsäuren wie Kieselgele, Kieselgur, z. B. in Form von Diatomeenerde, Fällungskieselsäure, künstliche Silikate und Alumosilikate wie Zeolithe, weiterhin Kalkstein, Kalk, Kreide, Dolomit, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z. B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe. Vorzugsweise sind die festen Trägerstoffe in Wasser löslich oder dispergierbar.

Je nach Art des enthaltenen Wirkstoffs bzw. Effektstoffs können die erfindungsgemäßen Wirkstoff- bzw. Effektstoffformulierungen in an sich mitkonventionellen Formulierungen des jeweiligen Wirk- bzw. Effektstoffs vergleichbarer Weise eingesetzt werden. Beispielsweise können Wirkstoffformulierungen, die wenigstens einen insektiziden, akariziden oder nematiziden Wirkstoff enthalten, zur Bekämpfung von schädlichen Arthropoden, z. B. Insekten oder Akariden oder Nematoden eingesetzt werden. Wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen wenigstens einen fungiziden Wirkstoff enthalten, können sie zur Bekämpfung von Schadpilzen eingesetzt werden. Wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen einen herbiziden Wirkstoff enthalten, können sie zur Bekämpfung von Ungräsern und dergleichen eingesetzt werden.

Je nach Art des Wirkstoffs werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insbesondere zum Schutz von Pflanzen vor einem Befall mit Schadorganismen wie Insekten, Akariden, Nematoden, oder zum Schutz vor einem Befall mit pflanzenpathogenen Pilzen und dergleichen, oder bei der Saatgutbehandlung oder im Materialschutz eingesetzt, beispielsweise zum Schutz von Lignocellulosematerialien wie Holz, vor einem Befall mit Schadinsekten, wie holzerstörenden Käfern, Termiten, Ameisen und dergleichen, oder vor einem Befall mit holzverfärbenden oder holzerstörenden Pilzen.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch in der Kosmetik oder in der Medizin oder in technischen Anwendungen eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Analytik:

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte mittels eines DSC-Gerätes DSC30 der Fa. Mettler bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

- 5 Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (Gerät "Series 1100" der Fa. Agilent) unter Verwendung eines RI-Detektors und einer 5 $\mu$  Mixed-D-Säule der Fa. PL bei 30°C (Säulentemperatur). Als Eluent diente Dimethylformamid, das 0,5 % Lithiumbromid enthält. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Die Eichung erfolgte mittels Polymethylmethacrylat-Eichsätzen.

10

#### Herstellung der Kammpolymere

- 15 In den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 wurde ein Ester der Methacrylsäure mit einem Methylpolyethylenglykol (im Folgenden Polyethylenglykolmethylethermethacrylat) eingesetzt, wobei der Ester ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1100 Dalton aufwies. Dies entspricht im Mittel etwa 23 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten in der Polyetherkette.

#### Herstellungsbeispiele 1-3

20

#### Allgemeine Herstellungsvorschrift 1:

- 25 In einem Synthesereaktor AutoPlant A100 der Fa. Chemspeed® wurden je Reaktionsgefäß 15 ml Dimethylformamid (DMF) vorgelegt und auf 95 °C erwärmt. Hierzu wurden unter Rühren und Beibehaltung der Temperatur parallel innerhalb von 180 min Zulauf 1, sowie - zeitgleich mit Zulauf 1 startend - innerhalb von 195 min Zulauf 2 zudosiert. Nach Beendigung der Zuläufe wurde weitere 60 min bei 95 °C nachpolymerisiert.

#### Herstellungsbeispiel 1: Kammpolymer K1

30

Zulauf 1: Mischung bestehend aus 7,0 g Methylmethacrylat, 3,5 g n-Butylacrylat und 10,5 g Polyethylenglykolmethylethermethacrylat, gelöst in DMF auf 49 ml.  
Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

- 35 Herstellungsbeispiel 2: Kammpolymer K2

Zulauf 1: Mischung bestehend aus 3,5 g Laurylacrylat, 7,0 g Methylmethacrylat und 10,5 g Polyethylenglykolmethylethermethacrylat, gelöst in DMF auf 49 ml.  
Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

Herstellungsbeispiel 3: Kammpolymer K3

5 Zulauf 1: Mischung bestehend 14,0 g Methylmethacrylat und 7,0 g Polyethylenglykolmethylethermethacrylat, gelöst in DMF auf 49 ml.

Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

Herstellungsbeispiele 4 bis 6

10 Allgemeine Herstellungsvorschrift 2:

In einem Synthesereaktor Accelerator™ SLT100 der Fa. Chemspeed® wurde je Reaktionsgefäß 6,72 ml von Monomerlösung 1 mit 0,21 ml von Initiatorlösung 2 versetzt. Anschließend wurde der Ansatz unter Schütteln 4 h auf 95 °C erhitzt, bevor weitere  
15 0,07 ml von Initiatorlösung 2 zugegeben und die Polymerisation innerhalb von 2 h bei 95 °C abgeschlossen wurde.

Herstellungsbeispiel 4: Kammpolymer K4

20 Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 300 mg Methylmethacrylat, 150 mg 1-Vinyl-2-pyrrolidon und 450 mg Polyethylenglykolmethylethermethacrylat gelöst in DMF auf 8,64 ml.

25 Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

Herstellungsbeispiel 5: Kammpolymer K5

30 Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 300 mg Methylmethacrylat, 300 mg N-Vinylcaprolactam und 300 mg Polyethylenglykolmethylethermethacrylat gelöst in DMF auf 8,64 ml.

Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

Herstellungsbeispiel 6: Kammpolymer K6

35 Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 150 mg Acrylsäure 450 mg 2-Phenoxyethylacrylat und 300 mg Polyethylenglykolmethylethermethacrylat gelöst in DMF auf 8,64 ml.

Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Beispiele der Kammpolymere K7 bis K11 wurden unter Verwendung der Herstellungsvorschriften 1 erhalten.

Tabelle 1:

Bsp.	Monomer Ma		Monomer Mb		Monomer Mc		M <sub>w</sub>
	Typ	Menge	Typ	Menge	Typ	Menge	
K7	B	50	A	50	-	-	
K8	B	67	A	33	-	-	
K9	C	50	A	33	D	17	
K10	B	50	A	33	D	17	
K11	B	33	A	50	D	17	

Die Mengenangabe erfolgt in Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren M

- A Polyethylenglykolmonoethylethermethacrylat  
 B Methylmethacrylat  
 5 C Butylacrylat  
 D Acrylsäure

#### Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen

#### 10 Allgemeine Herstellungsvorschrift für feste Wirkstoffformulierungen

In einer Lösung des erfindungsgemäßen Kammpolymers (30 g) in DMF (70 g) wurde der Wirkstoff oder das Wirkstoffgemisch (Gesamtmenge 10 g) gelöst. Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum bei einer Temperatur von 80°C, wobei man eine feste  
 15 homogene Masse erhielt, die keine kristallinen Bestandteile aufwies.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Wirkstoffformulierungen wurden unter Verwendung der allgemeinen Herstellungsvorschrift bereitgestellt.

#### 20 Tabelle 2:

Beispiel	Wirkstoff 1	Menge	Wirkstoff 2	Menge	Polymer	Menge
Z1	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K7	75
Z2	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K8	75
Z3	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K9	75
Z4	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K10	75
Z5	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K11	75
Z6	Metconazol	25	-	-	K7	75
Z7	Metconazol	25	-	-	K8	75
Z8	Metconazol	25	-	-	K9	75
Z9	Metconazol	25	-	-	K10	75
Z10	Metconazol	25	-	-	K11	75
Z11	Epoxiconazol	25	-	-	K7	75

Beispiel	Wirkstoff 1	Menge	Wirkstoff 2	Menge	Polymer	Menge
Z12	Epoxiconazol	25	-	-	K8	75
Z13	Epoxiconazol	25	-	-	K9	75
Z14	Epoxiconazol	25	-	-	K10	75
Z15	Epoxiconazol	25	-	-	K11	75
Z16	Boscalid	25	-	-	K7	75
Z17	Boscalid	25	-	-	K8	75
Z18	Boscalid	25	-	-	K9	75
Z19	Boscalid	25	-	-	K10	75
Z20	Boscalid	25	-	-	K11	75
Z21	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K7	75
Z22	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K8	75
Z23	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K9	75
Z24	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K10	75
Z25	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K11	75
Z26	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K7	75
Z27	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K8	75
Z28	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K9	75
Z29	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K10	75
Z30	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K11	75
Z31	CMPTP	25	-	-	K7	75
Z32	CMPTP	25	-	-	K8	75
Z33	CMPTP	25	-	-	K9	75
Z34	CMPTP	25	-	-	K10	75
Z35	CMPTP	25	-	-	K11	75
Z36	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K7	75
Z37	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K8	75
Z38	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K9	75
Z39	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K10	75
Z40	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K11	75

Die Mengenangabe erfolgt in Gew.-% bezogen auf die Summe der Mengen an Wirkstoff und Polymer.

CMPTP 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

5

Beim Verdünnen der Zubereitungen Z1 bis Z40 mit Wasser auf eine Wirkstoffkonzentration von 64 ppm erhielt man optisch wasserklare Lösungen. Die mittlere Teilchengröße aller Proben lag demnach unterhalb 100 nm.

Anwendungstechnische Prüfung

## Untersuchung der fungiziden Wirkung

- 5 Die jeweilige Wirkstoffformulierungen wurde als Stammlösung mit einer Konzentration von 64 ppm Wirkstoff aufbereitet und anschließend mit Wasser zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt (Tabelle 3).

10 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit einer Sporensuspension des Braunrostes (*Puccinia recondita*) inokuliert. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22 °C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentra-

15 tion bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension wurde wie oben beschrieben hergestellt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den

20 Blättern ermittelt.

Die Ergebnisse der biologischen Prüfung sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit den Kammpolymeren stabilisierte Wirkstoffmischung bei geringen Aufwandmengen eine bessere fungizide Aktivität als kommerzielle Produkte aufweist.

Tabelle 3:

	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]
Zubereitung: Aufwandmenge [ppm]	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	konv. Suspo- emulsion <sup>1)</sup>
63	0	1	0	0	0	3
32	0	7	4	3	3	17
16	6	17	10	20	17	50

1) Zubereitung der konventionellen Suspoemulsion:

- 5     4,7 Gew.-% Epoxiconazol  
       12,5 Gew.-% Pyraclostrobin  
       29,2 Gew.-% aromatische Lösungsmittel  
       ca. 12 Gew.-% Fettalkoholethoxilat  
       ca. 4 Gew.-% Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat-Natriumsalz
- 10    Verdicker  
       Biozid  
       in 1 l wässriger Formulierung

## Patentansprüche

1. Kammpolymer, erhältlich durch Copolymerisation monoethylenisch ungesättigter Monomere M, umfassend:
  - a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Ma, ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen und den Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen;
  - b) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Mb, ausgewählt unter den Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und den Mono- und Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen;wobei die Gesamtmenge der Monomere Ma und Mb wenigstens 60 Gew.-% der das Kammpolymer konstituierenden Monomere M ausmacht.
2. Kammpolymer nach Anspruch 1, wobei wenigstens 50 Gew.-% der die Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole bildenden Wiederholungseinheiten die Formel CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O aufweisen.
3. Kammpolymer nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole ein Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 2000 aufweisen.
4. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ol ein Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenglykol-mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylether ist.
5. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Mb ausgewählt ist unter Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen.
6. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Mb ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen.
7. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Ma ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Me-

thacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen.

8. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Mb 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M ausmacht.
9. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Ma 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M ausmacht.
10. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere M zusätzlich ein oder mehrere Monomere Mc mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 20°C umfassen.
11. Kammpolymer nach Anspruch 10, wobei das Monomer Mc ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren.
12. Kammpolymer nach Anspruch 10 oder 11, wobei das Monomer Mc 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M ausmacht.
13. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 2000 bis 500000 Dalton aufweist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Kammpolymers nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die radikalische Copolymerisation der Monomere M.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei man Copolymerisation der Monomere M nach der Methode der radikalischen Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchführt.
16. Wirkstoffzusammensetzung, enthaltend
  - i) wenigstens ein Kammpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und
  - ii) wenigstens einen organischen Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist.
17. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 16, worin das Kammpolymer in einer Menge von 0,3 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 1 Gew.-Teil Wirkstoff bzw. Effektstoff, vorliegt.

18. Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 oder 17 in fester Form.
19. Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei der Wirkstoff ausgewählt ist unter fungiziden Wirkstoffen und insektiziden Wirkstoffen.
20. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 19, wobei der Wirkstoff ausgewählt ist unter Strobilurinen, Conazolfungiziden und deren Mischungen.
21. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 19, wobei der Wirkstoff eine Mischung aus Epoxyconazol und wenigstens einem weiteren Fungizid aus der Gruppe Metconazol, Fluquinconazol und Prothioconazol umfasst.
22. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 19, wobei der Wirkstoff eine Mischung aus Epoxyconazol und wenigstens einem weiteren Fungizid aus der Gruppe Strobilurine umfasst.
23. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 22 umfassend das Vermischen des wenigstens einen Effektstoffs und/oder Wirkstoffs mit einer Lösung oder Schmelze des Kammpolymeren.
24. Verwendung von Kammpolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von wässrigen Aufbereitungen von Wirkstoffen und Effektstoffen, die in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweisen, worin die Wirkstoffe/Effektstoffe Teilchengrößen unterhalb 500 nm aufweisen, wobei man das Kammpolymer in einer Menge von 0,3 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 1 Gew.-Teil Wirkstoff bzw. Effektstoff einsetzt.
25. Verfahren zur Herstellung wässriger Wirkstoffaufbereitungen, umfassend das Vermischen einer Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 22 mit Wasser.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/060553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08F290/06 C08F220/18 C08F220/20 C08F222/12 A01N25/10  
 A61K47/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/100665 A (ARCH UK BIOCIDES LTD [GB]; HODGE DAVID JOHN [GB]; PEARS DAVID ALAN [GB]) 25 November 2004 (2004-11-25) page 16, lines 31-33; claims 1-19; example 3; table 1 page 17, lines 33-39 page 22, line 28	1, 14, 16, 23, 25
X	US 6 248 805 B1 (NGUYEN KHE C [US] ET AL) 19 June 2001 (2001-06-19) abstract; claims 1-22 column 19, lines 45-53 column 6, lines 26-28; example 6; table 2	1-12, 17, 23-25
X	WO 03/086493 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23 October 2003 (2003-10-23) page 18 - page 19; claims 1, 10, 11, 14-16, 24; example 7; tables 3-5	1-9, 14, 16, 23
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 \*E\* earlier document but published on or after the international filing date  
 \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 Januar 2008

Date of mailing of the international search report

04/02/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, Silvia

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/060553

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 468 821 A (LUCAST DONALD H [US] ET AL) 21 November 1995 (1995-11-21) column 5, lines 13-22; claims 1-22; examples 1-51; table 1 -----	1-12, 14, 15
X	DATABASE WPI Week 200639 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-380961 XP002465957 & WO 2006/051746 A (SHISEIDO CO LTD) 18 May 2006 (2006-05-18) abstract -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/060553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004100665	A	25-11-2004	EP 1635642 A1	22-03-2006
			JP 2007502320 T	08-02-2007
US 6248805	B1	19-06-2001	AU 1292999 A	24-05-1999
			EP 1027392 A1	16-08-2000
			JP 2003520279 T	02-07-2003
			WO 9923182 A1	14-05-1999
WO 03086493	A	23-10-2003	AT 381355 T	15-01-2008
			AU 2003228392 A1	27-10-2003
			BR 0309109 A	01-02-2005
			CA 2481765 A1	23-10-2003
			CN 1658912 A	24-08-2005
			EP 1494727 A1	12-01-2005
			JP 2005533531 T	10-11-2005
			MX PA04009963 A	13-12-2004
			US 2003203011 A1	30-10-2003
			US 2006039982 A1	23-02-2006
US 5468821	A	21-11-1995	CA 2157296 A1	27-10-1994
			DE 69403473 D1	03-07-1997
			DE 69403473 T2	05-02-1998
			EP 0694045 A1	31-01-1996
			HK 1007752 A1	23-04-1999
			JP 3527241 B2	17-05-2004
			JP 8509019 T	24-09-1996
			US 5407717 A	18-04-1995
			WO 9424177 A1	27-10-1994
WO 2006051746	A	18-05-2006	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/060553

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C08F290/06 C08F220/18 C08F220/20 C08F222/12 A01N25/10  
A61K47/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08F A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/100665 A (ARCH UK BIOCIDES LTD [GB]; HODGE DAVID JOHN [GB]; PEARS DAVID ALAN [GB] 25. November 2004 (2004-11-25) Seite 16, Zeilen 31-33; Ansprüche 1-19; Beispiel 3; Tabelle 1 Seite 17, Zeilen 33-39 Seite 22, Zeile 28	1, 14, 16, 23, 25
X	US 6 248 805 B1 (NGUYEN KHE C [US] ET AL) 19. Juni 2001 (2001-06-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-22 Spalte 19, Zeilen 45-53 Spalte 6, Zeilen 26-28; Beispiel 6; Tabelle 2	1-12, 17, 23-25
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Januar 2008	04/02/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Clement, Silvia
---	--

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/086493 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) Seite 18 - Seite 19; Ansprüche 1,10,11,14-16,24; Beispiel 7; Tabellen 3-5 -----	1-9,14, 16,23
X	US 5 468 821 A (LUCAST DONALD H [US] ET AL) 21. November 1995 (1995-11-21) Spalte 5, Zeilen 13-22; Ansprüche 1-22; Beispiele 1-51; Tabelle 1 -----	1-12,14, 15
X	DATABASE WPI Week 200639 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-380961 XP002465957 & WO 2006/051746 A (SHISEIDO CO LTD) 18. Mai 2006 (2006-05-18) Zusammenfassung -----	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/060553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004100665 A	25-11-2004	EP 1635642 A1 JP 2007502320 T	22-03-2006 08-02-2007
US 6248805 B1	19-06-2001	AU 1292999 A EP 1027392 A1 JP 2003520279 T WO 9923182 A1	24-05-1999 16-08-2000 02-07-2003 14-05-1999
WO 03086493 A	23-10-2003	AT 381355 T AU 2003228392 A1 BR 0309109 A CA 2481765 A1 CN 1658912 A EP 1494727 A1 JP 2005533531 T MX PA04009963 A US 2003203011 A1 US 2006039982 A1	15-01-2008 27-10-2003 01-02-2005 23-10-2003 24-08-2005 12-01-2005 10-11-2005 13-12-2004 30-10-2003 23-02-2006
US 5468821 A	21-11-1995	CA 2157296 A1 DE 69403473 D1 DE 69403473 T2 EP 0694045 A1 HK 1007752 A1 JP 3527241 B2 JP 8509019 T US 5407717 A WO 9424177 A1	27-10-1994 03-07-1997 05-02-1998 31-01-1996 23-04-1999 17-05-2004 24-09-1996 18-04-1995 27-10-1994
WO 2006051746 A	18-05-2006	KEINE	